JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 136

MIT 24 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 3

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 136

(Neue Folge)

Heft 1—2

(Januar 1933)

Seite

Mitteilungen aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. V. Mitteilung: Die Nitrierung und Bromierung der Amino-anthrachinone 1

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. VI. Mitteilung: Der Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor . . 5

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und Fr. Hanusch: Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid 9

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. Br. und Greifswald.

Walter Hückel und Paul Ackermann: Änderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen. II. Mitteilung: Umlagerung der Butylbromide. Mit 2 Figuren 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Walter Hückel und Walter Raßmann: Dampfdruckmessungen am Isobutan. Mit 1 Figur 30

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Athen.

A. Ch. Vournazos: Über Mercuribromjodide . . . 41

Heft 3—4

(Februar 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey: Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen. (Heteropolare, XIX.) (Experimentell bearbeitet von F. Harenberg) 49

Seite

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel).

Ernst Eigenberger: Isomerieerscheinungen in der β-Reihe der Eläostearinsäure. Mit 9 Figuren . . 75

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Panjab-Universität in Lahore (Indien).

Inanendra Nath Rây, Gurcharan Singh Ahluwalia und Basheshar Das Kochhar: Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria . . . 117

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und Fr. Hanusch: Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin mit Natriumazid 120

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag.

Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XLI. Derivate der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure 121

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und E. Ochiai: Unterscheidung von O-Methyl- und N-Methylgruppen 125

Heft 5—6

(Februar 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und E. Ochiai: Molekülverbindung aus Pyramidon und Diallylbarbitursäure. Mit 1 Figur 129

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Akademie Åbo.

Per Ekwall und Wilhelm Mylius: Die Löslichkeit der Palmitinsäure, Laurinsäure und ihrer Natriumsalze in Äthylalkohol. Mit 3 Figuren 133

S. Nametkin und A. Kitschkin: Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate, II. 4-p-Nitrophenyl-campher und 4-p-Aminophenyl-campher 137

A. A. Grünberg und B. W. Ptizyn: Über die geometrisch-isomeren Platodiglycine 143

Mitteilung aus dem Institut für Anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

V. Čupr und J. Širůček: Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse. Mit 4 Figuren 159

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.
Karl Fr. W. Hansen: Über die Bitterstoffe der Alantwurzel. (IV. Mitteilung über Bitterstoffe) . . . 176

Heft 7—8

(März 1933)

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.
Hans Freytag: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. II. Mitteilung: Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen 193

A. Hanak: Neue Vorlage für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck. Mit 1 Figur 202

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.
F. Mauthner: Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen 205
F. Mauthner: Die Synthese des Acetooxyhydrochinons 213

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.
Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabansäuren 217

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.
Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser: Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols 232

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.
P. Pfeiffer und Y. Nakatsuka: Saure Benzoate des Zinks und Cadmiums 241
P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim und K. Quehl: Zur Kenntnis der Hexaquosalze zweiwertiger Metalle . 249

Heft 9—10

(März 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.
F. Krauss und Käthe Berge: Über die Edersche Lösung 257

Seite

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Hans Freytag und Franz Hlučka: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. III. Mitteilung: Über Photopyridinbildung im Spektrum. Mit 3 Figuren 288

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und W. Schommer: Beitrag zur Kenntnis der Farbe der arylierten Cyclopentadienone. (Heteropolare, XX) 293

P. Pfeiffer und W. Goyert: Über die Molekulargröße fettartiger Substanzen 299

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und O. Roser: Über Säureabkömmlinge des Aminotetrazols 314

Heft 11—12

(April 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und E. Lübbe: Versuche zur Darstellung hochatomarer Nebenvalenzringe 321

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland).

Helge Aspelund: Über substituierte Dialur- und Hydurilsäuren. (I. Mitteilung) 329

Autorenregister 345

Sachregister 349

Formelregister 364

NEUE FOLGE · BAND 136 · HEFT 1–2

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. V. Mitteilung: Die Nitrierung und Bromierung der Amino-anthrachinone . . . 1

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. VI. Mitteilung: Der Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor 5

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé und Fr. Hanusch: Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid 9

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. Br. und Greifswald

Walter Hückel und Paul Ackermann: Änderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen. II. Mitteilung: Umlagerung der Butylbromide. Mit 2 Figuren 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Walter Hückel und Walter Raßmann: Dampfdruckmessungen am Isobutan. Mit einer Figur 30

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Athen

A. Ch. Vournazos: Über Mercuribromjodide 41

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 136, Heft 1—2 Januar 1933

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

V. Mitteilung:

Die Nitrierung und Bromierung der Amino-anthrachinone

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 9. November 1932)

Die eigenartigen Erscheinungen, die bei der Nitrierung der Amino-anthrachinone auftreten, gaben Anlaß zum eingehenden Studium dieser Reaktion. Das 1-Amino-anthrachinon gibt bei der Nitrierung in konz. Salpetersäure unter Zwischenbildung des Nitramins ein Nitro-1-amino-anthrachinon.[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist unbekannt. Das Urethan[2]) und die Methylenverbindung[3]) geben ein Gemisch des 1-Amino-2-nitro-anthrachinons und des 1-Amino-4-nitro-anthrachinons. Die Acetylverbindungen schließlich geben in der Hauptsache das 1-Amino-4-nitro-anthrachinon.[4])

Für die folgende Untersuchung, die Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit geben sollte, mußten gleichmäßige Versuchsbedingungen geschaffen werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Es wurde deshalb die Nitrierung in Monohydrat mittels Kaliumnitrat ausgeführt, und zwar für alle Amine mit 105% d. Th. Nitrat bei 5°. Auf diese Weise wurden nitriert: 1-Amino-anthrachinon, das Urethan und die Formaldehydverbindung

[1]) E. Terres, Monatsh. 41, 603 (1920).
[2]) D.R.P. 167410, Frdl. 8, 297.
[3]) D.R.P. 279866, Frdl. 12, 419.
[4]) E. Noelting u. F. Wortmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 643 (1906); D.R.P. 125391, Frdl. 6, 297.

des 1-Amino-anthrachinons, das Acetyl-, Benzoyl- und Toluolsulf-amino-anthrachinon, sowie die Oxaminsäure. Bei den gewählten Arbeitsbedingungen entstehen keine Dinitroprodukte, dagegen in allen Fällen ein Gemisch der beiden Mononitro-1-amino-anthrachinone, das durch Schmelzpunktsanalyse in seiner Zusammensetzung bestimmt wurde.

Tab. 1 gibt die gefundenen Werte. Da ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Säuren und ihrer dirigierenden Wirkung als Substituenten in der Aminogruppe zu bestehen schien, wurde auch das Chloracetyl-amino-anthrachinon in den Kreis der Untersuchung einbezogen und tatsächlich diese Beobachtung bestätigt. Die erhaltenen Werte reihen sich den übrigen sinngemäß ein.

Es bestand noch die Möglichkeit sterischer Hinderung, die ortho-Substitution unmöglich machen konnte. Gegen diese Annahme spricht der Umstand, daß die Größe des Substituenten am Stickstoff nicht parallel mit der Direktionswirkung geht. Außerdem aber konnte dagegen auch ein direkter Beweis erbracht werden.

Die Nitrierung des 2-Amino-anthrachinons und seiner N-Substitutionsprodukte unter den gleichen Bedingungen führte zu den in Tab. 2 zusammengestellten Werten.[1]) Dieselbe Beobachtung wie in der α-Reihe ist auch hier zu machen, daß bei N-substituierten Amino-anthrachinonen die Direktionswirkung mit dem sauren Charakter des Substituenten parallel geht, mit anderen Worten von seinem besonderen Charakter abhängig ist. In diesem Falle kann aber sterische Hinderung nicht auftreten, da sonst die umgekehrte Reihenfolge der Nitrierung zu erwarten wäre.

Die Bromierung der Amino-anthrachinone

Zur Überprüfung der bei der Nitrierung gemachten Beobachtungen wurde die Bromierung der beiden Monoamino-anthrachinone und ihrer N-Substitutionsprodukte studiert. Auch hier wurde unter den gleichen Bedingungen für alle Amine gearbeitet.

[1]) R. Scholl u. F. Eberle, Monatsh. 32, 1037 (1911); D.R.P. 290814, Frdl. 12, 418; D.R.P. 167410, Frdl. 8, 297; F. Ullmann u. Medenwald, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1798 (1913); Schaarschmidt, Ann. Chem. 407, 184 (1915).

Die Angaben der Literatur[1]) sind nicht vollständig zutreffend. In allen untersuchten Fällen wurden Gemische isomerer Monobromprodukte erhalten. Die Tab. 1 und 2 geben eine Zusammenstellung der gefundenen Mengenverhältnisse.

Auch bei der Bromierung zeigte sich die Erscheinung, daß die Direktionswirkung der Aminogruppe durch Substitution am Stickstoff verändert wird und daß die quantitative Wirkung parallel mit dem sauren Charakter des Substituenten geht.

Berechnet man aus den gefundenen Mengenverhältnissen die Aktivierungswärme bzw. die Differenz für die Aktivierungswärmen der isomeren Reaktionsprodukte, so erhält man die Werte der Tab. 3, in der in der letzten Spalte die Dissoziationskonstanten der N-Substituenten zum Vergleich mitgeteilt sind. Man sieht deutlich die Verschiebung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellungen mit dem Anwachsen der Dissoziationskonstanten. In einer folgenden, allgemeinen Abhandlung wird eine Erklärung für diese Erscheinung gegeben werden.

Versuchsteil

A. Nitrierung. Die am Stickstoff substituierten Amine wurden nach den Angaben der Literatur bzw. nach bekannten Methoden hergestellt. Nitriert wurde mit 105% d. Th. Kaliumnitrat, das innerhalb 3 Stunden bei 5° zu den in 10 Teilen Monohydrat gelösten Aminen zugesetzt wurde. Nach 20stündigem Stehen wurde in Wasser gerührt und die Zusammensetzung der Gemische durch Schmelzpunktanalyse bestimmt. Zur Kontrolle wurden die Gemische mit Schwefelnatrium reduziert, die Amine gut gewaschen und durch Schmelzpunktanalyse und colorimetrischen Vergleich der alkoholischen Lösungen gegen Musterlösungen die Zusammensetzung bestimmt. Die in den Tabellen wiedergegebenen Werte sind Mittelwerte aus diesen drei verschiedenen Analysen, die jedoch nur dann verwertet wurden, wenn sie untereinander um nicht mehr als 2% verschieden waren.

[1]) D.R.P. 160169, Frdl. 8, 279; D.R.P. 146691, Frdl. 7, 170; D.R.P. 164791, Frdl. 8, 280; D.R.P. 199758, Frdl. 9, 706; D.R.P. 224073, Frdl. 10, 580; D.R.P. 376471, Frdl. 14, 848; A. Junghans, Ann. Chem. 399, 316 (1913).

B. Bromierung. Die Bromierung erfolgte in 10 Teilen Nitrobenzol durch Eintropfen von 105% d. Th. Brom innerhalb 3 Stunden und 20stündiges Stehenlassen bei 30°. Die Analyse erfolgte durch Schmelzpunktbestimmung. Die colorimetrische Methode war hier nicht brauchbar. Die Zahlen der Tabellen sind Mittelwerte aus drei Versuchen.

Tabelle 1. 1-Aminoanthrachinon

Amin	% 1-Amino-2-nitro-anthrachinon	% 1-Amino-2-brom-anthrachinon	% 1-Amino-4-nitro-anthrachinon	% 1-Amino-4-brom-anthrachinon
frei	64,2	62,5	35,8	37,5
Methylen	52,4	—	47,6	—
Urethan	28,8	28,6	71,2	71,4
Acetyl	8,8	14,6	91,2	85,4
Benzoyl	8,5	12,9	91,5	87,1
Chloracetyl	6,9	8,6	93,1	91,4
Oxaminsäure	3,6	4,3	96,4	95,7
Toluolsulfamid	1,4	1,6	98,6	98,4

Tabelle 2. 2-Aminoanthrachinon

Amin	% 2-Amino-3-nitro-anthrachinon	% 2-Amino-3-brom-anthrachinon	% 2-Amino-1-nitro-anthrachinon	% 2-Amino-1-brom-anthrachinon
frei	84,3	87,5	15,7	12,5
Methylen	74,4	—	25,6	—
Urethan	64,8	68,4	35,2	31,6
Acetyl	10,2	16,6	89,8	83,4
Benzoyl	8,8	15,8	91,2	84,2
Chloracetyl	6,4	12,6	93,6	87,4
Oxaminsäure	3,4	8,3	96,6	91,7
Toluolsulfosäure	2,8	3,5	97,2	96,5

Tabelle 3

Amin	Differenz der Aktivierungswärmen $q_{1,2} - q_{1,4}$ Nitro	$q_{1,2} - q_{1,4}$ Brom	$q_{2,3} - q_{2,1}$ Nitro	$q_{2,3} - q_{2,1}$ Brom	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
frei	−330	−310	−930	−1180	—
Methylen	− 50	—	−590	—	—
Urethan	610	660	−340	− 470	klein
Acetyl	1300	1070	1210	980	0,18
Benzoyl	1320	1160	1300	1010	0,60
Chloracetyl	1450	1430	1490	1170	15,50
Oxaminsäure	1920	1840	1860	1450	380,00
Toluolsulfamid	2360	2490	1970	2000	sehr groß

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

VI. Mitteilung:

Der Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 9. November 1932)

In der II. Mitteilung wurde der Austausch der ersten Sulfogruppe der Anthrachinon-disulfosäuren gegen Chlor beschrieben. Hierbei ergaben sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die mit den Erfahrungen, die man in der Technik bei der Herstellung der Chloranthrachinone macht, nicht übereinzustimmen schienen.[1]) Die Umwandlung der 2,7-Anthrachinon-disulfosäure in das entsprechende Dichloranthrachinon gelingt leichter, als die des 2,6-Isomeren. Die reaktionskinetischen Daten ergaben jedoch wenigstens für die erste Sulfogruppe das umgekehrte Bild. Es schien daher nötig, auch die Abspaltung der zweiten Sulfogruppe reaktionskinetisch zu messen.

Zur Untersuchung gelangten alle sechs Anthrachinondisulfosäuren. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie beim Austausch der ersten Sulfogruppe. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tab. 1—18 wiedergegeben. Tab. 19 gibt eine Zusammenstellung. Ausgegangen wurde für die Messungen von den entsprechenden Chloranthrachinonsulfosäuren 1,5, 1,8, 1,6, 1,7, 2,6 und 2,7.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 182 (1932).

Als Ergebnisse der Versuche wurde festgestellt, daß sich durch den Ersatz der ersten Sulfogruppe der Disulfosäuren durch Chlor, die Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches der zweiten Sulfogruppe umkehrt. Während also der Austausch der ersten Sulfogruppe bei der 1,5-Säure rascher erfolgt als bei der 1,8-Säure, bei der 1,7-Säure rascher als bei der 1,6-Säure und bei der 2,6-Säure rascher als bei der 2,7-Säure, ist die Reihenfolge in der Austauschgeschwindigkeit der zweiten Sulfogruppe bei den Isomerenpaaren 1,8 und 1,5; 1,6 und 1,7 und schließlich 2,7 und 2,6.

Die Ursache dieser Umkehrung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist in dem Austausch der positiven Sulfogruppe als dirigierende Gruppe gegen das negative Chlor zu suchen. Aus den Ergebnissen der Versuche ergibt sich auch ein Bild über die Wirkung eines Substituenten in dem ersten Benzolkern des Anthrachinons auf die einzelnen Stellungen des zweiten Kerns. Über die Einzelheiten dieser Verhältnisse wird eine folgende, zusammenfassende Veröffentlichung berichten.

Tabelle 1

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0955	4,59
2	20	0,0911	4,62
3	30	0,0881	4,44
4	40	0,0842	4,32
5	60	0,0758	4,61

$k_{94} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0875	1,21
2	20	0,0784	1,03
3	30	0,0750	1,16
4	40	0,0669	1,00
5	60	0,0501	1,02

$k_{104} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0786	2,42
2	20	0,0592	2,62
3	30	0,0482	2,43
4	40	0,0358	2,56
5	60	0,0223	2,49

$k_{114} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4

1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0854	1,58
2	20	0,0717	1,67
3	30	0,0634	1,51
4	40	0,0512	1,71
5	60	0,0354	1,73

$k_{94} = 1{,}64 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5
1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0674	3,94
2	20	0,0478	3,69
3	30	0,0306	3,94
4	40	0,0218	3,81
5	60	0,0113	3,63

$k_{104} = 3{,}8 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6
1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol-Liter)	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0389	9,02
2	20	0,0160	9,14
3	30	0,0061	9,33
4	40	0,0024	9,29

$k_{114} = 9{,}2 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7
1,6-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0940	3,12
2	30	0,0914	3,03
3	40	0,0887	3,00
4	60	0,0834	3,01
5	90	0,0752	3,16

$k_{94} = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 8
1,6-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0845	8,39
2	30	0,0782	8,21
3	40	0,0722	8,16
4	60	0,0610	8,25
5	90	0,0479	8,16

$k_{104} = 8{,}2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9
1,6-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0714	1,68
2	30	0,0584	1,79
3	40	0,0498	1,74
4	60	0,0335	1,82
5	90	0,0201	1,79

$k_{114} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 10
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	30	0,0995	1,43
2	60	0,0992	1,41
3	120	0,0984	1,42
4	180	0,0976	1,44
5	240	0,0967	1,38

$k_{94} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0993	3,99
2	30	0,0988	4,06
3	40	0,0985	3,81
4	60	0,0977	3,98
5	90	0,0966	3,89

$k_{104} = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 12
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0982	9,30
2	30	0,0963	9,51
3	60	0,0946	9,31
4	120	0,0897	9,22
5	180	0,0846	9,28

$k_{114} = 9{,}3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13

2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^5$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0997	1,98
2	240	0,0995	2,05
3	300	0,0994	1,91
4	420	0,0992	1,86
5	600	0,0988	2,05

$k_{94} = 1{,}97 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 14

2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^5$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0993	5,92
2	240	0,0986	5,83
3	300	0,0982	5,81
4	420	0,0976	5,68
5	600	0,0966	5,96

$k_{104} = 5{,}8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 15

2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0985	1,38
2	240	0,0967	1,42
3	300	0,0957	1,50
4	420	0,0943	1,41
5	600	0,0924	1,33

$k_{114} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16

2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^5$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0992	6,46
2	240	0,0985	6,59
3	300	0,0981	6,44
4	420	0,0974	6,38
5	600	0,0962	6,48

$k_{94} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 17

2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0977	1,92
2	240	0,0958	1,79
3	300	0,0948	1,81
4	420	0,0923	1,89
5	600	0,0903	1,71

$k_{104} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 18

2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0950	4,16
2	240	0,0902	4,33
3	300	0,0881	4,22
4	420	0,0835	4,29
5	600	0,0784	4,05

$k_{114} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 19

Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor

Säure	$k \cdot 10^3$			q = cal.		$\alpha \cdot 10^{-10}$	
	94°	104°	114°	94—104	104—114	94—104	104—114
1,5-	4,5	10,8	25,0	24350	26550	12,0	220,0
1,8-	16,4	38,0	92,0	23240	26060	9,6	410,0
1,6-	3,1	8,2	17,6	27100	22260	350,0	0,6
1,7-	0,14	0,39	0,93	28350	25050	88,0	1,1
2,6-	0,02	0,06	0,14	29860	25860	940,0	4,9
2,7-	0,07	0,18	0,42	28680	24380	630,0	2,1

Bezüglich Bezeichnung und Berechnung vgl. II. Mitteilung [dies. Journ. [2] **135**, 182 (1932)].

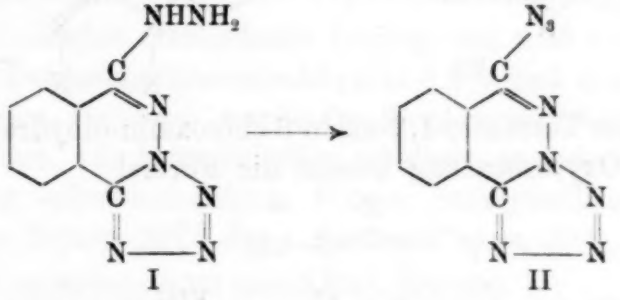
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid

Von **R. Stollé** und **Fr. Hanusch**

(Eingegangen am 9. November 1932)

Im Anschluß an die Arbeit von R. Stollé und H. Storch[1]) wurde zunächst festgestellt, daß auch bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das durch Umsetzung von Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2 mit Hydrazin erhaltene Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazindihydrid-1,2 nicht das Bistetrazoloderivat, sondern Tetrazolo-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 erhalten wird.



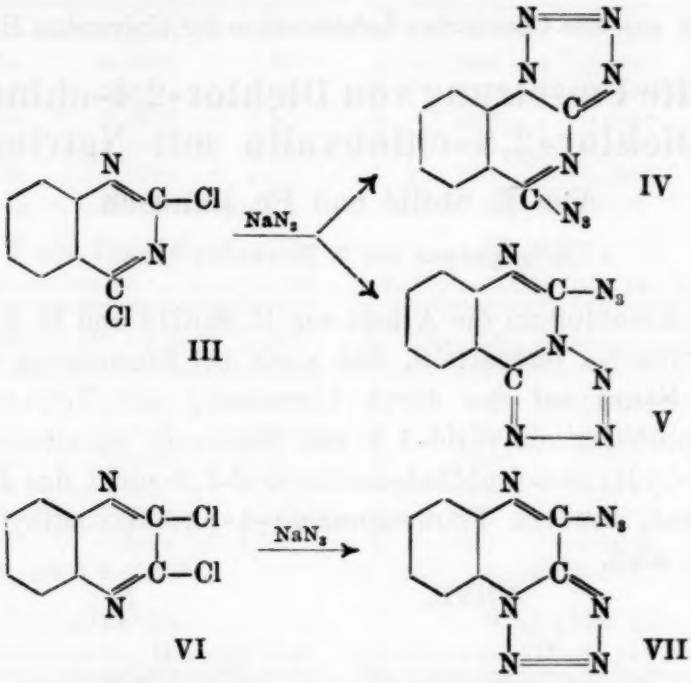
Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin ergab dann, daß der Bildung von Bistetrazoloverbindungen in Ringen offenbar Hemmungen entgegenstehen.[2]) Es gelang nämlich nicht, bei Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin oder Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid die Bistetrazoloverbindungen zu gewinnen, es entstanden nur die Tetrazolo-azidoverbindungen (vgl. folgende Formel III—VII).

Die Feststellung, ob Dichlor-2,4-chinazolin in Tetrazolo-1,2-azido-4-chinazolindihydrid-1,2 oder in Tetrazolo-3,4-azido-2-chinazolindihydrid-3,4 übergeht, womit dann auch die Konsti-

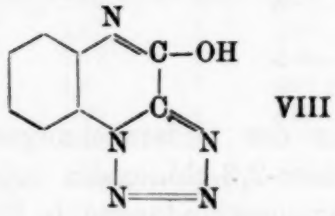
[1]) Dies. Journ. [2] 135, 128 (1932).

[2]) Vgl. R. Stollé u. A. Netz, Ber. 55, 1297 (1922).

tution der aus der Tetrazoloazidoverbindung bei der Behandlung mit Natriumäthylat entstehenden Tetrazolo-oxy-verbindung erwiesen wäre, soll versucht werden.

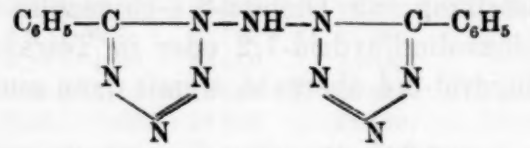


Der aus Tetrazolo-1,2-azido-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 entstandenen Oxyverbindung kommt die Formel



zu.

Der Verlauf der Umsetzung von Dichlor-2,4-phthalazin mit Natriumazid ist von dem der Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid vollständig verschieden. Im letzteren Falle entsteht entweder Dibenzhydrazidazid oder [(Phenyl-1′-tetrazolyl)-amino-5′]-1-phenyl-5-tetrazol.[1])



[1]) Ber. 55, 1297 (1922).

Die Atomgruppierung $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -C{=}N-N{=}C- \end{array}$ $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ \end{array}$ liegt hier in offener Kette, bei Dichlor-1,4-phthalazin als Ringglied vor.

Ein Unterschied tritt ebenso bei der Umsetzung der Atomgruppierung $\begin{array}{c} -N{=}C-C{=}N- \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; Cl \;\; Cl \end{array}$ in offener Kette und im Ring in die Erscheinung.

Oxanilidimidchlorid liefert Diphenyl-1,1′-bis-5,5′-tetrazol[1]), während, wie erwähnt, Dichlor-2,3-chinoxalin nur die Tetrazoloazidoverbindung (VII) ergibt.

Der Vergleich der Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin (III) mit Natriumazid und von einem Dichlorid der Formel $\begin{array}{c} R-C{=}N-C{=}N-R \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; Cl \qquad\;\; Cl \end{array}$ steht noch aus.

Versuchsteil

Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazindihydrid-1,2 (I)

Eine absolut alkoholische Lösung von 0,95 g (5 MM) Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2[2]) und 0,3 g (10 MM) wasserfreiem Hydrazin wurde im Bombenrohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Die beim Erkalten erhaltene Ausscheidung stellt, aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, Nädelchen vom Schmp. 287° dar. Ausbeute etwa 50%.

1,530 mg Subst.: 0,542 ccm N (21°, 756 mm).

$C_8H_8N_7Cl$ Ber. N 41,35 Gef. N 40,91

Die Hydrazinoverbindung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Lösung in verdünnter Salzsäure liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine Nädelchen, die bei 300° schmelzen.

Tetrazolo-1,2-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 (II)

Die auf − 10° gekühlte Lösung von 0,5 g (2 MM) Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazin-dihydrid-1,2 in etwa 25 prozent. Salz-

---

[1]) Ber. 55, 1296 (1922). Wir haben zur Sicherstellung der Verbindung als Bistetrazoloabkömmling dieselbe mit Natriumäthylat gekocht und keine Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure feststellen können.

[2]) Dies. Journ. [2] 135, 133 (1932).

säure wurde tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 0,15 g (2 MM) Natriumnitrit versetzt; die sich abscheidenden Nädelchen stimmten in Eigenschaften und Schmelzpunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem durch Umsetzung von Dichlor-2,3-phthalazin-dihydrid-1,2 mit Natriumazid erhaltenen Produkt[1]) überein.

Tetrazolo-azido-chinazolindihydrid (IV oder V)

Eine Aufschlämmung von 32 g (500 MM) feingepulvertem Natriumazid in 300 ccm Aceton wurde mit 20 g (100 MM) Dichlor-2,4-chinazolin[2]) versetzt und einige Stunden, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei etwa 50° verrührt. Das im Vakuum eingeengte Filtrat schied beim Erkalten ein Krystallpulver ab, das, nochmals aus Aceton umkrystallisiert, bei 145° unter Verpuffung schmilzt.

1,185 mg Subst.: 0,559 ccm N (21°, 744 mm).

$C_8H_4N_8$ Ber. N 52,83 Gef. N 53,62

Nicht in Wasser und Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aceton löslich.

Spaltet, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung erwärmt, Stickstoffwasserstoffsäure unter Übergang in Tetrazolo-oxy-chinazolin ab.

Tetrazolo-oxy-chinazolindihydrid

Die alkoholische Lösung von 2,1 g (10 MM) Tetrazolo-azido-chinazolin wurde zu einer aus 2,3 g (10 MM) Natrium mit 100 ccm Äthylalkohol bereiteten Äthylatlösung getropft. Nach 5 stündigem Erwärmen am Rückflußkühler wurde der Alkohol abdestilliert. Die durch Ansäuern aus dem Rückstand in Freiheit gesetzte Stickstoffwasserstoffsäure wurde mit Wasserdampf übergetrieben und in vorgelegter n/10-NaOH aufgefangen. Die Rücktitration ergab die auf ein Molekül abgespaltener Stickstoffwasserstoffsäure berechnete Menge.

Das beim Ansäuern des Rückstandes ausgefallene Produkt stellte, aus Methanol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei vorhergehendem Schrumpfen bei 243° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 135, 131 (1932).

[2]) Bogert u. Scatchard, Chem. Zentralbl. 1920 I, 833; vgl. dazu Ber. 38, 3559 (1905).

2,040 mg Subst.: 0,647 ccm N (26°, 758 mm).

$C_8H_5ON_5$ Ber. N 37,43 Gef. N 36,85

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Methanol und Äthylalkohol löslich. Löst sich schon in kohlensauren Alkalien. Auffallend ist die Tatsache, daß die Löslichkeit in alkoholischer Natronlauge geringer ist als in wäßriger.

Tetrazolo-1,2-azido-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 (VII)

Eine Lösung von 20 g (100 MM) Dichlor-2,3-chinoxalin wurde mit 32 g (500 MM) Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze mehrere Stunden verrührt. Die heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten Blättchen ab, die bei 265° unter vorhergehender Braunfärbung unter Schrumpfen schmelzen. Weitere Mengen wurden durch Einengen des Filtrats und Ausziehen des Salzrückstandes mit heißem Alkohol gewonnen.

1,490 mg Subst.: 0,670 ccm N (17°, 752 mm).

$C_8H_4N_8$ Ber. N 52,83 Gef. N 52,38

Nicht in Wasser und Äther, mäßig in heißem, schwer in kaltem Alkohol löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung wird Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten.

Tetrazolo-1,2-oxy-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 (VIII)

wurde durch längeres Kochen von Tetrazolo-1,2-azido-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 mit der berechneten Menge Natriumäthylat am Rückflußkühler gewonnen. Die abgespaltene Menge Stickstoffwasserstoffsäure entsprach der für 1 Mol. berechneten.

Der nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf und Verjagen der Stickstoffwasserstoffsäure nach Ansäuern unlöslich gebliebene Anteil stellte, aus Methanol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei etwa 288° bei vorhergehender Braunfärbung unter Gasentwicklung schmilzt.

3,310 mg Subst.: 1,062 ccm N (21°, 746 mm).

$C_8H_5ON_5$ Ber. N 37,43 Gef. N 36,57

Nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer auch in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich; löst sich leicht in Soda.

Anhang

Das im theoretischen Teil erwähnte Diphenyl-1,1′-bis-5,5′-tetrazol ist, wie durch Umsetzung von Oxanilidimidchlorid mit Natriumazid, auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxanilidimidhydrazid erhalten worden.

Oxanilidimidhydrazid, $C_6H_5N{=}C(H_2NHN){-}C(NHNH_2){=}NC_6H_5$

Die Lösung von 5 g Oxanilidimidchlorid[1]) in trockenem Petroläther wurde zu 4 g mit Petroläther versetztem, wasserfreiem Hydrazin bei Eiskühlung unter starkem Rühren getropft. Der gebildete Niederschlag wurde nach etwa 12 Stunden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 156° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,0744 g Subst.: 20,2 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{14}H_{16}N_6$ Ber. N 31,36 Gef. N 31,18

Nicht in Wasser, Äther und Petroläther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, leicht in heißem Toluol, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren löslich.

Das Acetonkondensationsprodukt, aus Oxanilidimidhydrazid durch Erhitzen mit Aceton erhalten, fällt beim Erkalten in farblosen, feinen, auf dem Filter verfilzenden Nädelchen aus, die, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 203° zeigen.

0,1078 g Subst.: 23,2 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{20}H_{24}N_6$ Ber. N 24,14 Gef. N 24,53

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leicht in Aceton löslich.

Diphenyl-1,1′-bistetrazol-5,5′

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,3 g Oxanilidimidhydrazid in verdünnter Salzsäure wurde langsam eine kalte wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit getropft. Der sich abscheidende voluminöse Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 212° dar, die in allen Eigenschaften mit dem durch Umsetzung von Oxanilidimidchlorid mit Natriumazid erhaltenen Produkt[2]) übereinstimmten.

[1]) Ber. 40, 2653 (1907). [2]) Ber. 55, 1296 (1922).

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. Br. und Greifswald

Änderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen

II. Mitteilung[1]:

Umlagerung der Butylbromide

Von **Walter Hückel** und **Paul Ackermann**

Mit 2 Figuren

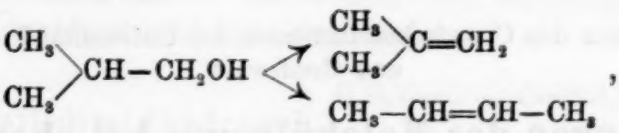
(Eingegangen am 5. Dezember 1932)

Die Isomerisation der Ester starker Mineralsäuren ist vor allem an den Estern der Alkohole vom Pinakolin- und Pinakontypus untersucht worden.[2] Daß derartige Isomerisationen, die sich sowohl unter Erhaltung wie unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes vollziehen können, nicht auf diese Klasse von Verbindungen beschränkt sind, ergibt sich aus dem Verhalten auch anders gebauter Alkohole bei der Wasserabspaltung.[3] Bei diesem als thermische Zersetzung von Estern aufzufassenden Vorgang werden öfters Veränderungen des Kohlenstoffgerüstes beobachtet, und es ist aus Gründen der Analogie mit den Estern der Pinakolinalkohole wahrscheinlich, daß die eintretende Umlagerung nicht zwangsläufig mit dem Abspaltungsvorgang verknüpft, sondern auf eine vorhergehende, unter Umgruppierung des Kohlenstoffgerüstes verlaufende Isomerisation des bei der Reaktion zunächst gebildeten Esters zurückzuführen ist; aus dem isomerisierten Ester verläuft dann die eigentliche Abspaltung der Säure ohne Umlagerung.

Da nun vor langer Zeit schon bei dem einfachsten zur Umlagerung befähigten Kohlenstoffgerüst von vier Kohlenstoff-

[1] I. Mitteilung: Ann. Chem. 477, 99 (1930).
[2] Meerwein, Ann. Chem. 435, 190 (1924) u. a.
[3] Z. B. Ann. Chem. 477, 99 (1930).

atomen eine derartige Strukturänderung beobachtet worden ist, nämlich bei der Wasserabspaltung aus Isobutylalkohol mittels Zinkchlorid, die neben Isobutylen auch symmetrisches Dimethyläthylen liefert[1]):



so lag es nahe, gerade diesen einfachsten Fall näher ins Auge zu fassen und Ester der Butylalkohole auf ihre Fähigkeit zur Isomerisation zu untersuchen. Als Beispiele wurden das Isobutylbromid, $(CH_3)_2.CH.CH_2Br$ und das sek. n-Butylbromid, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_3$, gewählt.

Eine bei höherer Temperatur eintretende Isomerisation des Isobutylbromids, die sich ohne Änderung des Kohlenstoffgerüstes vollzieht und zum tert. Butylbromid, $(CH_3)_3CBr$ führt, ist schon sehr lange bekannt[2]) und Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Durch die Arbeiten von Michael[3]), deren Ergebnisse durch andere Forscher[4]) bestätigt werden konnten, ist erwiesen, daß es sich hierbei um eine wahre innermolekulare Umlagerung und nicht um das Endergebnis einer Reaktionsfolge von Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff im Sinne der Gleichungen

$$(CH_3)_2.CH{-}CH_2Br \xrightarrow{-HBr} (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{+HBr} (CH_3)_2CBr{-}CH_3$$

handelt, wie man ursprünglich anzunehmen geneigt war. Dieser Beweis konnte durch die Beobachtung erbracht werden, daß der thermische Zerfall des Isobutylbromids in Isobutylen und Bromwasserstoff wesentlich langsamer vor sich geht als die Isomerisation. Der Frage, ob neben dem tertiären Butylbromid sich bei der Umlagerung des Isobutylbromids auch noch unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts Bromide des n-Butans bilden, ist man experimentell bisher noch nicht nachgegangen. Eine Bildung irgendwie nennenswerter Mengen des

[1]) Nevole, Bull. [2] **24**, 122 (1875); Le Bel u. Green, Bull. [2] 29, 306 (1878).

[2]) Eltekoff, Ber. **6**, 1258 (1873).

[3]) Michael u. Leupold, Ann. Chem. **379**, 263 (1910).

[4]) G. Dienger, Ztschr. physik. Chem. **136**, 93 (1928).

primären 1-Brom-n-butans, $CH_3.CH_2—CH_2.CH_2Br$ erscheint sehr unwahrscheinlich, weil dessen Gegenwart wegen des viel höheren Siedepunktes (115°) neben dem Isobutylbromid (Siedepunkt 92°) im Laufe der zahlreichen Untersuchungen sicher aufgefallen wäre; dagegen ist die Bildung des sek. 2-Brom-n-butans, das praktisch den gleichen Siedepunkt besitzt wie das Isobutylbromid, auf Grund der bisherigen Arbeiten nicht auszuschließen, da in ihnen niemals danach gesucht wurde.

Vorbedingung für die Beantwortung der Frage, ob beim Erhitzen von Isobutylbromid und sek. 2-Brom-n-butan Umlagerungen unter Änderungen des Kohlenstoffgerüsts eintreten, ist die Kenntnis analytischer Methoden zum Nachweis dieser beiden Verbindungen nebeneinander. Über diese soll hier zunächst berichtet werden. Die Abtrennung des tertiären Butylbromids ist nach dem von Michael sowie Dienger benutzten Verfahren — gründliches Schütteln mit Wasser — leicht durchzuführen.

Wegen des praktisch gleichen Siedepunktes des Isobutylbromids und 2-Brom-n-butans, sowie der Unmöglichkeit, beide Bromide zum Krystallisieren, sei es bei — 80°, sei es bei — 180°, zu bringen, bleibt nur die Suche nach geeigneten chemischen Umsetzungen zwecks Charakterisierung der dabei entstehenden verschiedenen Verbindungen übrig. Als eine geeignete Reaktion kommt die Umesterung mit Silberacetat in Frage, die, falls kein Lösungsmittel angewendet wird, nach den bisherigen Beobachtungen zu Butylacetaten führt, die den Ausgangsbromiden in ihrer Struktur entsprechen. Neben der Umesterung läuft in beiden Fällen die Bildung von Butylenen einher, die mit und ohne Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel beobachtet wird.

Eine Verwertung der entstehenden Acetate zu analytischen Zwecken ist nicht möglich. Zwar läßt sich ein künstlich bereitetes Gemisch von Isobutylacetat und sek. n-Butylacetat durch Bestimmung des Ganges der Verseifungsgeschwindigkeits-Konstante nach der von L. Smith[1]) angegebenen Methode analysieren, da sich infolge des erheblichen Unterschiedes der für die reinen Isomeren geltenden Konstanten schon ein Gehalt

[1]) Ztschr. physik. Chem. 95, 67 (1920).

von 5 % sek. Acetat deutlich bemerkbar macht. Jedoch ist das aus dem Isobutylbromid gebildete Acetat — im Gegensatz zu dem aus sek. 2-Brom-n-Butan zu erhaltenden — nicht frei von unumgesetzten Bromid zu bekommen, und so entfällt die Methode der kinetischen Analyse. Eine Verseifung der Acetate zu den Alkoholen und Ermittlung des Mengenverhältnisses der isomeren Alkohole durch Schmelzpunktsbestimmung ihrer Phenylurethane wäre ein recht umständliches Verfahren.

Es bleibt also noch die Untersuchung der bei der Reaktion entstehenden Butylene. Aus reinem Isobutylbromid und reinem 2-Brom-n-butan bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe, und somit eröffnet sich hier tatsächlich ein Weg zur Erkennung der beiden Bromide nebeneinander. Diese Feststellung konnte aber erst gemacht werden, nachdem es gelungen war, ein für kleinere Mengen von Butylenen brauchbares analytisches Verfahren zu finden. Die in der Literatur zur Trennung und zum Nachweis der Butylene angegebenen Methoden — Absorption durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen[1]), Herstellung und Fraktionieren der Dibromide[2]) sind für geringe Mengen gänzlich ungeeignet. In der Messung der Dampfdrucke zwar nicht der Butylene selbst, aber der aus ihnen durch Hydrieren zu erhaltenden Butane hat man jedoch ein Mittel in der Hand, um selbst bei kleinen Mengen annähernd quantitative Bestimmungen durchzuführen. Bei den Butylenen selbst hat die Messung der Dampfdrucke wenig Sinn, weil vier Isomere vorliegen können: Isobutylen, Sdp. — 7°, n-Buten-1, Sdp. — 5°, cis-n-Buten-2, Sdp. + 3°, trans-n-Buten-2, Sdp. + 0,4°. Durch Hydrieren verringert sich die Zahl der Isomeren auf zwei, deren Dampfdrucke sogar weiter auseinanderliegen als die der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Da bei einer katalytischen Hydrierung in der Kälte das Kohlenstoffgerüst nicht geändert wird, und es hier nur auf dessen Feststellung ankommt, sind nur folgende Versuche erforderlich: Die aus den reinen Bromiden erhaltenen Butane werden durch Dampfdruckmessungen verglichen; die Dampfdrucke sind erheblich verschieden [z. B. bei — 14° 677 mm (aus Isobromid) und 440 mm

[1]) Z. B. Faworski, Dies. Journ. [2] 42, 152 (1890); Michael u. Brunel, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 118 (1919).

[2]) Dillon, Young u. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1953 (1930).

(aus sek. Bromid)]. Dann wird aus den auf höhere Temperatur erhitzt gewesenen Bromiden auf die gleiche Weise Butan hergestellt und dessen Dampfdruck bestimmt. Das sek. 2-Brom-n-butan gibt vor und nach dem Erhitzen ein Butan von gleichem Dampfdruck; es hat sich also nicht umgelagert. Das Isobutylbromid liefert dagegen nach dem Erhitzen ein Butan von bedeutend niedrigerem Dampfdruck als vorher; hier ist also teilweise Umlagerung zum sek. 2-Brom-n-butan eingetreten. Diese läuft also neben der längst bekannten Isomerisation zum tert. Butylbromid einher. 1-Brom-n-butan ist nicht in nachweisbarer Menge entstanden, da in Übereinstimmung mit früheren Forschern ein höher als 92° siedendes Bromid nicht aufgefunden wurde. Die in den drei Versuchen[1]) gefundenen Dampfdrucke, sowie die Dampfdrucke der aus den nicht erhitzten Bromiden erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe gibt Fig. 1 wieder.

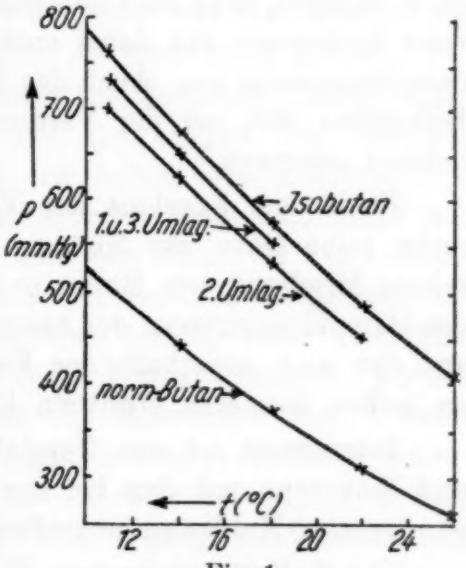


Fig. 1

Die im Versuchsteil beschriebene Methode der Dampfdruckmessung, sowie die Prüfung der Dampfdruckbestimmung von Gemischen von Kohlenwasserstoffen auf ihre Brauchbarkeit als analytisches Verfahren wurde zunächst an Kohlenwasserstoffen der Butanreihe durchgeführt, die auf einfachere Weise, als oben beschrieben, dargestellt worden waren.

Die Butylene wurden durch katalytische Dehydratation von Isobutylalkohol und sek. n-Butylalkohol gewonnen, und durch fraktionierte Destillation wurde eine größere Menge gereinigt. Die Prüfung auf Einheitlichkeit wurde hier, wie auch sonst, so vorgenommen, daß die Substanzmenge, mit der die Dampfdruckmessungen durchgeführt worden waren, bis auf kleinen Rest verdampft und der Dampfdruck dieses Restes nochmals be-

[1]) Vgl. S. 29.

stimmt wurde („Verdampfungsprobe"). Wird dabei derselbe Wert wie vor dem Verdampfen der Hauptmenge gefunden, so ist aller Wahrscheinlichkeit nach[1]) die Substanz nahezu einheitlich. Nach diesem Kriterium ist das aus dem Isobutylalkohol erhaltene Isobutylen, wie es nach der Reinigung durch Fraktionieren zur Messung gelangte, als einheitlich anzusprechen. Der aus dem sek.-n-Butylalkohol erhaltene ungesättigte Kohlenwasserstoff war dagegen nicht einheitlich; nach der Bestimmung des Siedepunktes unter Atmosphärendruck besteht er hauptsächlich aus dem trans-Buten-2; daneben sind wenig cis-Buten-2 und als niedrig siedender Bestandteil zu etwa 10 % n-Buten-1 vorhanden. Isobutylen ist in den niedrig siedenden Anteilen nicht zugegen, denn die Uneinheitlichkeit des Gases verschwindet beim Hydrieren; das dabei entstehende n-Butan hält die Verdampfungsprobe aus. Auch das Isobutan aus dem fraktionierten Isobutylen läßt bei der Verdampfungsprobe keine Uneinheitlichkeit erkennen.[1])

Nach dem Ergebnis der Verdampfungsprobe wären also recht reine Gase zur Messung gelangt. Eine künstlich bereitete Mischung von Butan und Isobutan gibt eine zwischen den Dampfdruckkurven der Ausgangsmaterialien liegende Kurve, aus der sich innerhalb der Fehlergrenzen der Prozentgehalt an beiden Isomeren ermitteln läßt.

Interessant ist nun Vergleich des so erhaltenen Butans und Isobutans mit den bei der Umsetzung der Butylbromide gewonnenen Kohlenwasserstoffen.

Das 2-Brom-n-butan gibt mit Silberacetat in siedendem Eisessig ein nicht einheitliches Butylen, dessen Dampfdruckkurve niedriger liegt als die des aus sek.-n-Butylalkohol dargestellten Gemisches von n-Buten-2 und n-Buten-1; das Butylen enthält also mehr n-Buten-2 als jenes Gemisch. Bei der Hydrierung verschwindet der Unterschied.

Das Isobutylbromid gibt bei der gleichen Umsetzung ein Butylen, dessen Dampfdruckkurve niedriger liegt als die des reinen Isobutylens. Die katalytische Hydrierung führt, wenn sie langsam und unter Kühlung vorgenommen wird, zu

[1]) Vgl. dazu die Diskussion in der nachfolgenden Arbeit über Dampfdruckmessungen am Isobutan.

einem gesättigten, nach der Verdampfungsprobe einheitlichen Kohlenwasserstoff, dessen Dampfdruckkurve mit der des Isobutans aus Isobutylalkohol zusammenfällt. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß in dem Butylen das höher siedende n-Buten-2 als Verunreinigung den geringeren Dampfdruck bewirkt. Vielmehr werden möglicherweise Polymerisationsprodukte des Isobutylens, die im Rohgase enthalten sind, die Ursache sein; bei der Hydrierung in der Kälte werden sie vom Katalysator zurückgehalten.[1])

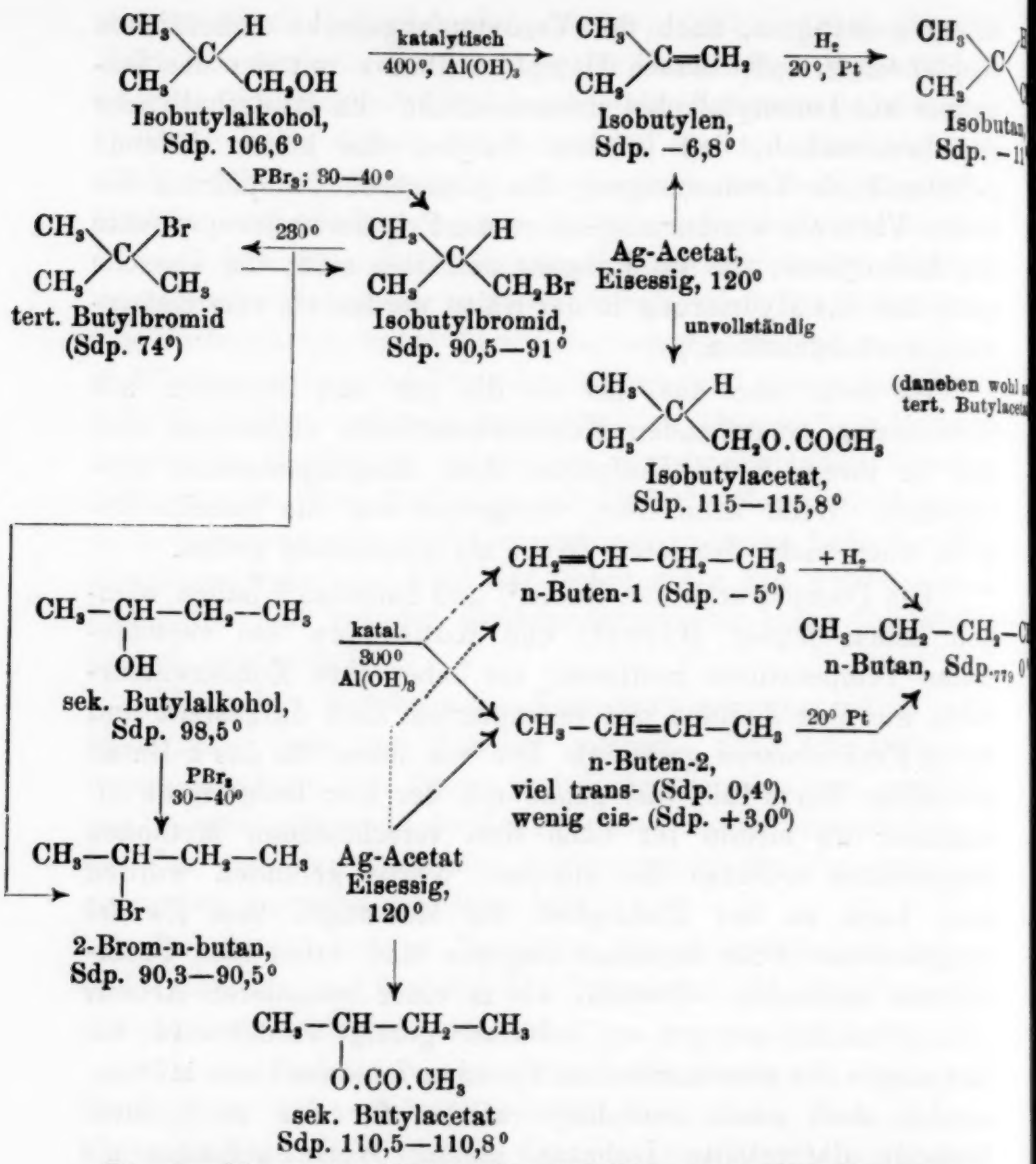
Es sieht also aus, als ob die aus den Bromiden mit Silberacetat entstehenden Kohlenwasserstoffe einheitlich sind und in ihrem Kohlenstoffgerüst dem Ausgangsmaterial entsprechen. Doch kann hier, wenigstens was die Isoreihe betrifft, noch nicht das letzte Wort als gesprochen gelten.

Die Dampfdrucke von Butan[2]) und Isobutan[3]) haben nämlich schon früher Burrell und Robertson bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; sie haben ihre Kohlenwasserstoffe aus den Jodiden mit verkupfertem Zink dargestellt und durch Fraktionieren gereinigt. Die von ihnen für das n-Butan gefundene Kurve fällt fast genau mit der hier festgelegten zusammen; da mithin für nach drei verschiedenen Methoden hergestelltes n-Butan die gleichen Werte gefunden worden sind, kann an der Richtigkeit der Messungen kein Zweifel übrigbleiben. Beim Isobutan dagegen sind erhebliche Unterschiede vorhanden. Obwohl, wie in einer besonderen Arbeit: „Dampfdruckmessungen am Isobutan" gezeigt werden wird, die Messungen der amerikanischen Forscher fehlerhaft sein müssen, werden doch auch neuerdings wieder für das nach ihrer Methode dargestellte Isobutan andere Werte gefunden als hier, und so muß die Frage nach der Dampfdruckkurve des reinen Isobutans noch offen bleiben. Die oben gemachten Feststellungen über die Umlagerung der Butylbromide sind aber davon unabhängig und werden dadurch also nicht berührt.

Die durchgeführten Umsetzungen werden durch folgende Formelbilder veranschaulicht:

---

[1]) Näheres siehe in der Inaug.-Diss. Ackermann, Greifswald 1931.
[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2192 (1915).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2484 (1915).



Die eingeklammerten Siedepunkte sind Literaturangaben entnommen.

Beschreibung der Versuche[1])

Reinigung und Charakterisierung der Stoffe

Isobutylalkohol von Kahlbaum, Sdp. 106—108°, wurde durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in das saure Phthalat verwandelt und aus dem zweimal umkrystallisierten Phthalat

[1]) Wegen Einzelheiten vgl. die mit dem Titel dieser Arbeit gleichlautende Dissertation von Paul Ackermann, Greifswald 1931.

— Schmp. 65°, aus Petroläther Sdp. 75—95° — durch Verseifen mit 15 prozent. Kalilauge regeneriert, als konstant siedendes Gemisch vom Sdp. 90,5° mit Wasser abdestilliert, mit Kaliumcarbonat, wasserfreiem Kupfersulfat und durch Kochen über Magnesiumspänen getrocknet und schließlich fraktioniert. Sdp. 106,6° bei 737 mm.

$d_4^{19,8} = 0{,}8021$; $n_{He}^{19,6} = 1{,}39631$; $M_{He} = 22{,}20$ (ber. 22,196).[1])

Viscosität $\eta_{20,0} = 3{,}840$; $\eta_{39,8} = 3{,}140$; $\eta_{59,75} = 2{,}595$

(bezogen auf Wasser der gleichen Temperaturen = 1).

Phenylurethan des Isobutylalkohols, Schmp. 86°, aus Petroläther Sdp. 60—70°.

4,096 mg Subst.: 10,28 mg CO_2, 2,89 mg H_2O.

$C_{11}H_{15}O_2N$	Ber. C 68,35	H 7,82
	Gef. „ 68,45	„ 7,89

Isobutylacetat, aus Isobutylalkohol und Äther mit reinem Acetylchlorid. $Sdp._{739}$ 115—115,8°.

$d_4^{25,5} = 0{,}8667$; $n_{He}^{25,5} = 1{,}38843$; $M_{He} = 31{,}64$ (ber. 31,60).

$\eta_{20,0} = 0{,}683$ (Wasser = 1).

Sek. Butylalkohol[2]) wurde ebenso wie der Isobutylalkohol über den sauren Phthalsäureester, der erst aus Aceton, dann aus Petroläther vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert wurde — Schmp. 59° —, gereinigt und auf dieselbe Weise wie der Isobutylalkohol getrocknet. Sdp. 98,5° bei 740 mm.

$d_4^{25,4} = 0{,}8025$; $n_{He}^{25,4} = 1{,}39587$; $M_{He} = 22{,}18$ (ber. 22,196).[3])

$\eta_{20,0} = 3{,}536$; $\eta_{39,8} = 2{,}644$; $\eta_{59,75} = 2{,}094$ (Wasser = 1).

Phenylurethan des sek. Butylalkohols, Schmp. 64,5°, aus Benzin Sdp. 60—70°.

4,075 mg Subst.: 10,20 mg CO_2, 2,81 mg H_2O.

$C_{11}H_{15}O_2N$	Ber. C 68,35	H 7,82
	Gef. „ 68,27	„ 7,71

Das Eutektikum der Phenylurethane des Iso- und sek. Butylalkohols schmilzt bei 60° und einer Zusammensetzung von 25 Proz. Iso- und 75% sek. Urethan.

---

[1]) Vgl. Brunel, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 574 (1921).

[2]) Von der I.-G.-Farbenindustrie freundlicherweise überlassen.

[3]) Vgl. Brunel, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 574 (1921).

Sek. Butylacetat, aus sek. Butylalkohol und Acetylchlorid in ätherischer Lösung. Sdp.$_{738}$ 110,5 – 110,8°.

$d_4^{25,8} = 0{,}86580$; $n_{He}^{25,9} = 1{,}38708$; $M_{He} = 31{,}58$ (ber. 31,60).

$\eta_{20} = 0{,}655$.

Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit.[1]) Isobutylacetat:

Bei 0,05° Präparat I 0,800 u. 0,792, Olsson[1]) fand bei 0,2° 0,838
„ II 0,780 u. 0,783
Bei 20,0° Präparat II 3,49 Olsson fand bei 20,0° 3,54

Sek. Butylacetat:

Bei 0,05° Präparat I (längere Zeit aufbewahrt) 0,228, Olsson fand
„ II frisch dargestellt 0,183 [bei 0,2° 0,209
Bei 20,0° Präparat I 0,830 u. 0,900, Olsson fand bei 20,0° 0,817
„ II 0,881 u. 0,878

Gang der Konstanten bei der Verseifung von Gemischen

90% Iso-, 10% sek. Acetat bei 0,05°:

Zeit (Min.) . . .	0	20	50	70	100	140	200	290	450
k . . .	—	(0,835)	0,720	0,725	0,693	0,669	0,644	0,611	0,573

95% Iso-, 5% sek. Acetat bei 0,05:

Zeit (Min.) . . .	0	16	41	70	110	200	280	390
k . . .	—	(0,860)	0,764	0,730	0,687	0,680	0,640	0,620

Isobutyl- und sek. Butylbromid

Zu 1 Mol. des Alkohols werden 1,1—1,2 Mol. Phosphortribromid zutropfen gelassen. Im Alkohol befinden sich Tonscherben, an denen eine gleichmäßige Bromwasserstoffentwicklung eintritt; das Zutropfen wird so reguliert, daß sich die Temperatur auf 30—40° hält. (Fehlen die Tonscherben, so setzt die Reaktion erst nach Zugabe von etwa 0,5 Mol. Phosphortribromid plötzlich unter starker Wärmeentwicklung ein, und die Ausbeute an Butylbromid wird sehr schlecht.) In 3 bis 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Rohbromid wird bei 100—130° abdestilliert, unter Wasser aufgefangen (um Mitreißen von Bromid durch Bromwasserstoff zu verhindern), mit Sodalösung, Wasser und konz. Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt

[1]) Die Messungen wurden in einem Ostwaldschen Thermostaten, dessen Temperatur bis auf 0,05° konstant gehalten werden konnte, genau den Angaben Olssons [Z. physik. Chem. 133, 239 (1928)] entsprechend ausgeführt.

und erst über Chlorcalcium, dann über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Ausbeuten 75—90%.

Siedepunkt des Isobutylbromids . . . 90,5—91° bei 766 mm,
„ „ sek. Butylbromids . . 90,3—90,5° „ 765 mm.

Butylene. Die Darstellung erfolgte nach der von Trautz und Winkler[1]) für die Darstellung von Propylen gegebenen Vorschrift in einer nur unwesentlich abgeänderten Apparatur. Das Butylen wurde durch einen Stickstoffstrom mitgeführt; eine auf 0° gekühlte Vorlage mit Kalilauge diente zur Absorption von Wasser und eventuell vorhandenem Aldehyd oder Alkohol; ein mit Chlorcalcium gefüllter Trockenturm diente zum Trocknen des Butylens, das in fast theoretischer Ausbeute bei −80° kondensiert wurde.

Isobutylen aus Isobutylalkohol. 1. Katalysator: Graphittiegelmasse, Temperatur 400°. Siedepunkt des Butylens −6.5 bis −6,0°. 2. Katalysator: Aluminiumhydroxyd C nach Willstätter[2]), Temperatur 400°. Sdp. −7 bis −5° (etwa 90%); −5 bis −1° (etwa 10%). Durch Fraktionieren ist dieses wohl durch etwas n-Buten-2 verunreinigte Isobutylen jedoch leicht rein zu erhalten. Seine Dampfdruckkurve wurde aufgenommen; bei −6,8° betrug der Dampfdruck 760 mm.

n-Buten-2 (hauptsächlich) aus sek. Butylalkohol. 1. Katalysator: Graphittiegelmasse, Temperatur 400°. Von 30 g Butylen siedeten von −10 bis 0° 1 g, von +0,2 bis +0,7° 25 g, von +1 bis +3° 4 g. Es ist also fast ausschließlich das trans-n-Buten-2 ($Sdp._{756}$ +0,4°)[3]) entstanden.

2. Katalysator: Aluminiumhydroxyd C, Temperatur 300°. Von dem entstandenen Butylen siedeten 10% von −7 bis −0,5°, 90% von −0,4 bis +1,5°. cis-n-Buten-2 ($Sdp._{756}$ +3°) ist hier also so gut wie gar nicht vorhanden.

Nitrosochlorid des Isobutylens, aus Isobutylen, Äthylnitrit und konz. HCl bei −80°. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 98° (aus Aceton).

---

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 49 (1923).
[2]) Ber. **56**, 151 (1923).
[3]) Young, Dillon u. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2528 (1929).

0,2980 g Subst. in 35,2886 g Benzol gaben eine Depression von 0,181°. Mol.-Gew. gef. 237, ber. 243 für ein dimolekulares Nitrosochlorid.

Nitrolpiperidid aus Nitrosochlorid mit Piperidin, Schmp. 137—138° (aus Petroläther Sdp. 75—90°).

3,962 mg Subst.: 9,23 mg CO_2, 3,67 mg H_2O.

$C_9H_{18}ON_2$	Ber. C 63,48	H 10,68
	Gef. „ 63,54	„ 10,36

Das Nitrosochlorid des n-Butens-2 ist eine blaue Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Butane. Die Butane wurden durch Hydrieren der Butylene mit einem nach Zelinsky[1]) hergestellten Platinasbest als Katalysator gewonnen. Die Butylene wurden, mit einem Überschuß von Wasserstoff gemischt, durch das enge, mit dem Katalysator gefüllte Rohr geleitet. Der Verbrauch an Wasserstoff war gleich beim ersten Überleiten gleich dem Volumen des angewandten Butylens. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde noch durch eine alkalische Permanganatlösung gewaschen und dann kondensiert.

Dampfdruckmessungen. Für die Einstellung der verschiedenen Temperaturen, bei denen der Dampfdruck gemessen werden sollte, erschien, da es sich um Messungen unter 0° handelte, der von Zintl und Neumayr[2]) beschriebene Kryostat geeignet. Dieser wurde mit nur geringfügigen Abänderungen zusammengestellt. So wurde z. B. das als Thermoregulator dienende offene Stocksche Thermometer auf ein Stativ montiert und mit einer Millimeterskala versehen, so daß gleichzeitig unter Berücksichtigung des äußeren Atmosphärendruckes der Dampfdruck des Thermometerfüllgases abgelesen und hieraus die Temperatur nach den Stockschen Tabellen[3]) berechnet werden konnte. Als Füllgase wurden Ammoniak und Schwefeldioxyd benutzt, die Bomben entnommen und in der üblichen Weise gereinigt wurden; ebenso wurde die Füllung der Thermometer nach den Angaben von Stock[3]) vorgenommen.

---

[1]) Ber. 56, 1251 (1923).
[2]) Ber. 63, 234 (1930).
[3]) Ztschr. Elektrochem. 29, 354 (1923).

Da die in das Kältebad eintauchenden Teile der Thermometer nur wenig Platz beanspruchen, wurden Ammoniak- und Schwefeldioxydthermometer (= Thermoregulatoren) beide in die Apparatur eingebaut und elektrisch parallel geschaltet. So konnte bei einer Messungsserie jede Temperatur zwischen -75^0 und -3^0 rasch eingestellt werden. Als Badflüssigkeit diente Aceton, das mittels Stickstoff aus einer Bombe kräftig gerührt wurde. Zur Prüfung wurden die Thermometer mit einem geeichten Pentanthermometer verglichen; bei -35^0 stimmten Ammoniak- und Schwefeldioxydthermometer mit den Stockschen Werten für die Dampfdrucke von NH_3 und SO_2, also auch untereinander überein.

Das eigentliche Meßgefäß besteht aus einem durch Normalschliff mit schlankem U-Rohr, dem Kondensationsgefäß (*K*), verbundenen, auf ein Stativ mit Skala montierten, geschlossenen Manometer (*M*). Letzteres hat vor einem offenen den Vorteil der Unabhängigkeit der Ablesungen vom äußeren Luftdruck und gestattet infolgedessen, die Dampfdrucke unmittelbar abzulesen. Die Füllung des Meßgefäßes wird folgendermaßen vorgenommen: *K* wird zunächst von *M* getrennt, evakuiert und in ein Kältebad von -80^0 eingetaucht; dann wird der sorgfältig getrocknete Kohlenwasserstoff hineingeleitet und kondensiert. Nun wird *K* an der einen Seite mit *M*, an der anderen Seite an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen und in flüssige Luft eingetaucht. Darauf wird nach Öffnen der Hähne *a*, *b* u. *c* evakuiert. Ist Hochvakuum erreicht, so werden die Hähne *a* und *c* geschlossen, und die flüssige Luft wird fortgenommen. Das ist notwendig, weil der rasch erstarrte Kohlenwasserstoff immer Gase einschließt, die beim Schmelzen entweichen. Die Hähne werden dann nochmals nach dem Eintauchen von *K* in flüssige Luft geöffnet, bis sich das Hochvakuum wieder eingestellt hat. Schließlich werden *a* und *c* wieder geschlossen, und die aus *K* und *M* bestehende Apparatur wird nach dem Herausheben von *K* aus der flüssigen Luft von der Pumpe

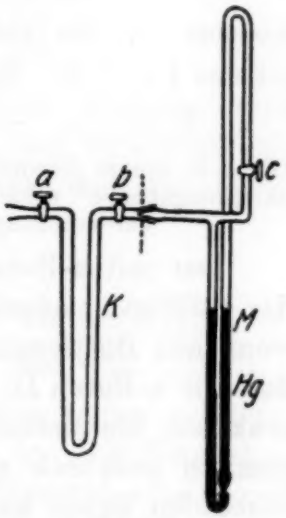


Fig. 2

getrennt und am Kryostaten so angebracht, daß K ebenso tief wie die Thermometer in das Kältebad eintaucht. Bei der Ausführung der Messungen wird, mit tiefer Temperatur beginnend, zu höheren Temperaturen fortschreitend gemessen, da sich die Thermometer in dieser Richtung schneller einstellen als umgekehrt.

Von den zahlreichen Messungen sei hier nur ein Teil auszugsweise wiedergegeben.

Reine, gesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Hydrieren der aus den Alkoholen hergestellten Butylene gewonnen:

Temp. (−° C)	49,2	46,5	41,5	35,9	35,0	30,0	26,0	18,0	10,87	3	0,0
Isobutan . . .	133	154	200	—	280	339	406	573	760 759*	—	—
n-Butan I . .	78	91	120	164	168	213	261	371	—	—	780
„ II . .	—	—	—	162	167	213	260	370	—	691	779 778*

Die mit einem Sternchen versehenen Werte sind die bei der „Verdampfungsprobe" erhaltenen Dampfdrucke für den letzten, nach der Verdampfung der Hauptmenge verbleibenden Rest.

Der mit n-Butan I bezeichnete Kohlenwasserstoff war aus der niedrigst siedenden Fraktion des aus sek. Butylalkohol gewonnenen Butylengemisches durch Hydrieren erhalten worden, der mit n-Butan II bezeichnete aus der höchstsiedenden. Die praktisch identischen Dampfdrucke zeigen, daß das Butylengemisch praktisch nur aus den Butylenen mit gerader Kette bestanden haben kann.

Es wurden auch Gemische von Isobutylen und n-Butenen hergestellt und deren Dampfdrucke, sowie die Dampfdrucke der Hydrierungsprodukte gemessen. Beimengungen von 10 % machten sich, wie zu erwarten, sehr deutlich bemerkbar.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Hydrieren der durch Umsetzung der reinen Bromide mit Silberacetat in Eisessig (Mengenverhältnis 12:18:18 g) hergestellten Butylene gewonnen:

Temp. (−° C)	18	14	10,87	8	3	0
Isobutan . . .	576 (+3)	677 (+4)	765 (+5) 764* (+5)	—	—	—
n-Butan . . .	—	440 (−1)	—	573 (+6)	696 (+5)	782 (+3) 774* (−4)

Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Abweichungen von den für die reinen Kohlenwasserstoffe gefundenen Werten wieder.

Ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, aus umgelagertem Isobutylbromid mit Silberacetat in Eisessig gewonnen:

Umlagerung I	80 g Bromid	6 Std.	235—240°,	13 g	} gereinigtes[1]) umgelagertes Bromid
„ II	75 g „	14 Std.	220—230°,	12 g	
„ III	65 g „	15 Std.	230° ,	9,5 g	

Temp. (−°C)	18	14	11	10,87	8	5
Butylen I	—	546 (−26)	615 (−30)	—	694 (−30)	779 (−35)
„ II	442 (−43)	531 (−41)	600 (−45)	—	674 (−50)	755 (−59)
„ III	458 (−27)	543 (−29)	614 (−31)	—	692 (−32)	777 (−37)
„Isobutan“ I	552 (−21)	648 (−25)	—	731 (−29) 715* (−44)	—	—
„ II	530 (−43)	621 (−52)	—	699 (−61) 690* (−69)	—	—
„ III	549 (−24)	646 (−27)	—	727 (−33) 719* (−40)	—	—

n-Butan aus „umgelagertem“ sek. Butylbromid (10 Stunden, 210°) durch Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig (6 : 10 : 10) und Hydrieren des Butylengemisches[2]) gewonnen:

Temp. (−° C) . . .	14	11	8	3	0
Versuch I	441 (±0)	502	568 (+1)	691 (±0)	779 779*
„ II	438 (−3)	502	567 (±0)	690 (−1)	—

Die kleinen Unterschiede gegenüber dem reinen n-Butan, die beim nicht erhitzt gewesenen Bromid in zwei Versuchen festgestellt worden waren, wurden nicht wiedergefunden; auch erwies sich diesmal das n-Butan durch die Verdampfungsprobe als rein. Das aus der Umsetzung mit Silberacetat stammende Butylacetat war halogenfrei; die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit wies einen geringen Gang mit der Zeit auf. Dies Acetat ist also nicht ganz so rein wie das durch Veresterung des sek. Butylalkohols mit Acetylchlorid gewonnene.

---

[1]) Einstündiges Schütteln mit Wasser, mehrmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen und Destillation.

[2]) Das Butylengemisch hatte vor dem Hydrieren wesentlich kleinere Dampfdrucke als das aus sek. Butylalkohol mit Aluminiumhydroxyd gewonnene, z. B. bei −14° 407 gegenüber 444; es enthält also wesentlich weniger von dem leichter flüchtigen n-Buten-1.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

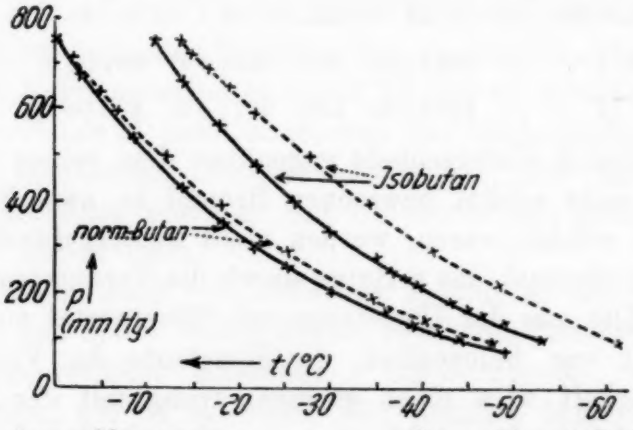
Dampfdruckmessungen am Isobutan

Von **Walter Hückel** und **Walter Raßmann**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 5. Dezember 1932)

In der Arbeit über die Umlagerung der Butylbromide war von W. Hückel und P. Ackermann[1]) festgestellt worden, daß die für das auf zwei verschiedene Weisen dargestellte Isobutan bestimmten Dampfdrucke erheblich von den von Burrell und Robertson[2]) gefundenen abweichen, während die von den gleichen Forschern für n-Butan[3]) gefundenen sehr nahe mit den neuerdings gemessenen zusammenfallen (Fig. 1).



—— eigene Messungen ---- Burrell und Robertson

Fig. 1

Der Grund hierfür könnte entweder darin liegen, daß bei Burrell und Robertson die Temperaturangaben für die Messungen am Isobutan nicht ganz richtig sind, während sie für das Butan stimmen, oder daß der Reinheitsgrad des von

[1]) Vgl. die vorhergehende Arbeit S. 21.
[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2484 (1915).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2192 (1915).

Ackermann einerseits und Burrell und Robertson andererseits verwendeten Isobutans ein verschiedener gewesen ist; schließlich könnten auch beide Ursachen zusammenwirken.

In der vorhergehenden Arbeit gründen sich die Temperaturangaben auf die Dampfdrucke von Ammoniak und Schwefeldioxyd, die mit der Temperaturskala durch die Präzisionsarbeiten von Stock[1]) verknüpft worden sind. Burrell und Robertson haben mit zwei Pentanthermometern gearbeitet, deren Eichung unter Verwendung verschiedener Fixpunkte (Schmelzpunkt des Chloroforms, Quecksilbers und Eises) vorgenommen wurde; für die Messungen am Butan und Isobutan wurden die gleichen, durch ihre Nummern 504 und 707 gekennzeichneten Thermometer verwendet. Es wäre nun merkwürdig, wenn sich in der zwischen beiden Meßreihen liegenden Zeit zwei verschiedene Thermometer in annähernd gleicher Weise verändert hätten. Allerdings geben die Autoren bei den Messungen am Isobutan nur das Mittel der Temperaturangaben beider Thermometer an.

Bei den Ackermannschen Messungen ist eine zeitliche Veränderung des Stockschen Thermometers völlig ausgeschlossen, denn es wurden nicht etwa erst alle Messungen am Isobutan und dann alle Messungen am Butan gemacht, sondern es wurden die Dampfdrucke der beiden Kohlenwasserstoffe abwechselnd gemessen und jedesmal unter sich gleiche Werte für die verschiedenen Isobutanproben, sowie unter sich gleiche Werte für die verschiedenen Butanproben gefunden.

Nun ist glücklicherweise ein Vergleich der von Burrell und Robertson bei den Dampfdruckmessungen am Isobutan benutzten Temperaturskala und der Stockschen Temperaturskala möglich, denn die amerikanischen Forscher haben unmittelbar nach den Dampfdrucken des Isobutans die des Ammoniaks und bald darauf die des Schwefeldioxyds unter Verwendung derselben Thermometer 504 und 707 bestimmt. Beim Ammoniak finden sie im Vergleich mit früheren Messungen von Brill[2]) mit steigender Temperatur zunehmende Abweichungen, die beim Siedepunkt des Ammoniaks unter 760 mm 1,6° erreichen. Sie finden für den Sdp. −34,6°, während Brill −33,0°

[1]) Stock u. Henning, Ztschr. Elektroch. 29, 357 (1923).
[2]) Ann. Phys. 21, 170 (1906).

gefunden hatte, und halten eine nicht ganz richtige Eichung der Brillschen Meßinstrumente für eine mögliche Ursache. Stellt man aber nun weiter die späteren Messungen von Stock und Henning daneben, so fallen diese im Temperaturgebiet von $-33°$ bis $-40°$ viel näher mit den Brillschen Daten als mit denen von Burrell und Robertson zusammen (während bei tieferen Temperaturen, die für den Vergleich mit Ackermann nicht in Frage kommen, Stock und Henning Werte finden, die etwas näher — die Differenzen zwischen Brill und Burrell u. Robertson sind hier nur noch klein — an den Zahlen der amerikanischen Forscher liegen). Auch die SO_2-Dampfdruckkurve Stocks unterscheidet sich in dem Sinne von der Burrells und Robertsons, daß die Temperaturen der letzteren durchweg zu niedrig erscheinen, wie folgende kleine Übersicht zeigt.

SO_2-Dampfdruck		760	650	400	200	100
Temp.	B. u. R.	−11,0	−14,7	−24,8	−37,8	−48,3
	Stock	−10,0	−13,4	−23,5	−36,5	−47,7
Δ		− 1,0	−1,3	−1,3	−1,3	− 0,6

Legt man nun für die Dampfdruckkurve des Isobutans nicht die Angaben der Thermometer 504 und 707, sondern die aus den Dampfdrucken des SO_2 nach Stock sich ergebenden Temperaturen zugrunde, so wird der Unterschied von der Ackermannschen Kurve zwar merklich kleiner, verschwindet aber nicht und ist auch nicht für alle Temperaturen derselbe.

Deshalb wurde Isobutan nach der von Burrell und Robertson angegebenen Methode aus Isobutyljodid mit verkupfertem Zink[1]), sowie außerdem noch aus Isobutyljodid mit Aluminiumamalgam dargestellt, und die Dampfdrucke der Rohgase wie verschiedener Fraktionen des Isobutans wurden nach der von Ackermann benutzten Methode gemessen. Die Stockschen Thermometer, ein geschlossenes wie ein offenes (Thermoregulator), wurden neu fertiggestellt. Eine Kontrolle des Thermoregulators wurde noch durch Bestimmung des Schmelzpunktes von besonders gereinigtem Quecksilber vorgenommen; der Schmelzpunkt wurde zu 38,9° gefunden, während der Standardwert 38,89° ist.

[1]) Gladstone u. Tribe, Ber. 17, Ref. 520 (1884).

Darstellung des Isobutans. Jod wurde in der berechneten Menge in Isobutylalkohol gelöst, die Lösung mit der für PJ_3 berechneten Menge gelben Phosphors in kleinen Stücken versetzt und dann erwärmt, bis die braune Färbung fast ganz verschwunden war. Das durch mehrmalige Destillation gereinigte Isobutyljodid wurde mit verkupfertem Zink[1]) bzw. amalgamiertem Aluminium[2]) versetzt; durch einen Tropftrichter wurde von Zeit zu Zeit Isobutylalkohol zugegeben. Die Entwicklung des Isobutans ging bei Anwendung von Zink bei 80° vor sich; Aluminiumamalgam wirkte schon bei Zimmertemperatur als Reduktionsmittel. Das Isobutan wurde durch alkalische Permanganatlösung geleitet und in einem Gasometer aufgefangen.

Meßergebnisse

A. Isobutan, mit verkupfertem Zink dargestellt, nicht fraktioniert

Stocksches Thermometer		Temp.	Dampfdruck	a[3])
geschlossenes	offenes	$-°$ C		
625	626	14,3	718	
552	554	16,8	647	0,86
467	468	20,4	561	0,87
380	380	24,6	470	0,86
293	293	29,6	378	0,89
255	255	32,1	326	0,84
173	173	38,9	241	0,83
154	154	40,9	219	0,86
123	123	44,5	182	0,83
94	94	48,8	145	0,85
72	72	52,8	115	0,76
				$0{,}85 \pm 2{,}3$ %

B. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des kondensierten Gases

759	759	10,09	825	0,87
702	702	11,75	772	0,88
634	633	14,0	710	0,88
578	578	16,0	655	0,89
526	524	18,0	606	0,85
482	482	19,75	562	0,82
433	432	22,0	511	0,86
395	395	23,8	473	0,81
353	351	25,9	429	
				$0{,}85 \pm 3{,}5$ %

(Mittelwert gebildet mit noch 9 weiteren, hier nicht wiedergegeb. Messungen)

[1]) Glastone u. Tribe, Ber. 17, Ref. 520 (1884).

[2]) J. Wislicenus, Ann. Chem. 93, 115 (1888); dies. Journ. [2] 54, 52 (1896).

[3]) Vgl. weiter unten S. 37.

C. Isobutan, mit Aluminiumamalgam hergestellt, nicht fraktioniert

Stocksches Thermometer		Temp. – °C	Dampfdruck	a
geschlossenes	offenes			
702	701	11,8	761,5	0,74
639	639	13,8	707	0,74
596	597	15,3	672	0,72
580	580	15,9	656,5	0,65
554	556	16,7	633	0,77
525	527	17,8	606	0,74
489	489	19,4	574,5	0,78
406	405	23,2	491	0,71
385	385	24,3	470,5	0,74
361	362	25,5	449	0,79
334	335	27,0	419,5	0,72
261	261	31,7	345	0,69
216	216	35,2	297	0,69
165	165	39,7	239,5	0,72
118	119	45,2	185	

$0{,}73 \pm 4{,}1\ \%$

Isobutan, mit verkupfertem Zink dargestellt. Bei $-40°$ unter vermindertem Druck destilliert. Die aus etwa der Hälfte des Gases bestehende Mittelfraktion durch nochmalige Destillation in zwei ungefähr gleiche Teile zerlegt.

D. Abdestillierte Hälfte der Mittelfraktion

Stocksches Thermometer (offen)	Temp. – °C	Dampfdruck	a
674,5	12,6	760	0,88
296,5	29,4	381	

E. Zurückgebliebene Hälfte der Mittelfraktion

688	12,2	760	0,89
575,5	16,1	654	0,78
528	17,8	607,5	0,86
479	19,2	556,5	0,89
373	24,9	454,5	0,85
281,5	30,3	356	0,83
239,5	33,2	310	0,88
168,5	39,3	233,5	0,83
76	52,1	117,0	

$0{,}85 \pm 3{,}5\ \%$

Vergleich der in den verschiedenen Meßreihen gefundenen Dampfdrucke (interpolierte Werte)

$-^{\circ}$C	A	B	C	D	E	Ackermann	Burrell u. Robertson
13	756	739	732	747	738	698	—
14	724	710	705		710	673	745
16	666	655	652		654	620	705
18	615	606	603		606	573	664
20	569	559	559		557	528	624
22	524	510	512		512	485	590
24	483	470	474		471	448	556
26	444	429	439		430	406	525
28	406	389	401		391	372	490
30	372	355	368	370	357	339	460
32	340	328	338		325	314	430
34	308	292	310		296	288	401
36	279	268	297		271	262	372
38	255	244	260		246	238	347
40	238	220	236		224	215	320

Siedepunkte in $-^{\circ}$C

Druck	E	Ackermann	Burrell u. Robertson	Burrell u. Robertson[1])
300	33,8	33,2	41,6	40,7
400	27,5	26,7	34,1	32,8
500	22,7	21,4	27,5	26,2
600	18,3	16,8	21,5	20,2
700	14,4	13,0	15,2	13,9
760	12,2	10,9	13,4	12,4

Die Meßreihen B und E, welche die Dampfdrucke des Verdampfungsrückstandes vom Roh-Isobutan und der schwerer flüchtigen Hälfte einer durch Fraktionieren gereinigten Mittelfraktion wiedergeben, zeigen identische Werte, die den für ganz reines Isobutan geltenden sehr nahe kommen dürften. Da der Rückstand des Rohgases keinen niedrigeren Dampfdruck besitzt als die zweite Hälfte der Mittelfraktion, sind irgendwelche nennenswerten Mengen höher siedender Bestandteile, etwa n-Butan, als Verunreinigung des Isobutans nicht zugegen. Da aber das Rohgas selbst (A), sowie die leichter flüchtige Hälfte der Mittelfraktion (D) höhere Dampfdrucke zeigen, so ist anzunehmen, daß bei der Darstellung des Iso-

[1]) Umgerechnet auf Stocksche Skala (vgl. S. 32).

butans sicher geringe Mengen von Gasen entstanden sind, die niedriger sieden als Isobutan. Die Dampfdrucke des mit Aluminiumamalgam gewonnenen Roh-Isobutans (C) liegen den in den Reihen B und E gefundenen sehr nahe, aber die Kurven überschneiden sich: Bei höheren Temperaturen sind die Dampfdrucke von C etwas kleiner als die von B und E, bei tieferen Temperaturen etwas größer. Ganz auffallend ist die Veränderlichkeit der Differenz mit der Temperatur beim Vergleich aller anderen Meßreihen mit der von Burrell und Robertson, die stets größere Werte finden; während jedoch bei höheren Temperaturen die Unterschiede gering sind — der von diesen Forschern gefundene Siedepunkt des Isobutans[1]) unter 760 mm ist, wenn man ihre Temperaturen mit Hilfe der SO_2-Dampfdrucke umrechnet, kaum verschieden von dem hier gefundenen —, so werden sie mit abnehmenden Temperaturen immer größer; eine Umrechnung der Temperaturen mit Hilfe der von Burrell und Robertson aufgenommenen SO_2-Dampfdruckkurve ändert an dieser Tatsache nichts. Dagegen ist der Unterschied der von Ackermann gemessenen Werte gegenüber den Reihen A, B und E recht gleichmäßig, Ackermanns Werte liegen aber merklich tiefer.

Klar übersieht man die Bedeutung dieser Art von Differenzen zwischen den verschiedenen Meßreihen, wenn man die Beziehung zwischen den Variablen $\log p$ und $1/T$ graphisch darstellt. Diese Darstellung muß sehr angenähert eine Gerade geben, wie sich durch Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter der Annahme einer in erster Annäherung temperaturunabhängigen Verdampfungswärme ergibt. Die Neigung dieser Geraden ist durch die Größe der Verdampfungswärme bestimmt; sie wird aus den experimentell gefundenen Werten nach der Gleichung

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\log p_1 - \log p_2}$$

[1]) In mehreren Lehrbüchern findet sich noch immer der Siedepunkt $-17°$ für das Isobutan, der von Butlerow, Ann. Chem. **144**, 13—14 (1867) stammt, angegeben, obwohl seit 1908 mehrere Neubestimmungen, deren Werte um $-11°$ liegen, vorgenommen worden sind.

berechnet. Die aus jeweils zwei benachbarten Messungen ermittelten Werte sind oben, mit 10^3 multipliziert, unter a als letzte Spalte in die Tabellen aufgenommen. Mit der Verdampfungswärme λ (in kcal.) ist a durch die Gleichung

$$a = \frac{2{,}303 . R}{\lambda}$$

verknüpft.

Für die Reihen A, B, D und E stimmen die a-Werte $= 0{,}85 \pm 3{,}5\,\%$ (daraus $\lambda = 5{,}38$ kcal) vollkommen überein; dasselbe $a\,(0{,}86 \pm 3{,}5\,\%)$ errechnet sich aus den Messungen Ackermanns.

Das mit Aluminiumamalgam hergestellte Roh-Isobutan (C) zeigt dagegen mit $0{,}73 \pm 4{,}1\,\%$ einen außerhalb der Fehlergrenzen niedriger liegenden a-Wert. Völlig heraus fallen nun die aus den Messungen von Burrell und Robertson errechneten a-Werte. Hier ist a nicht innerhalb der Fehlergrenzen konstant, sondern nimmt stark mit abnehmender Temperatur ab; nur aus den Messungen innerhalb des Temperaturbereiches von -13 bis $-27°$ ergibt sich für a ein konstanter Wert, der mit etwa 1,25 sehr viel höher liegt als bei allen anderen Reihen:

Temp. $-°$ C	Dampfdruck	a
13,4	760	
		1,26
14,9	730	
		1,29
16,5	700	
		1,24
19,1	650	
		1,29
22,0	600	
		1,17
27,7	500	
		1,14
34,1	400	
		1,01
41,1	300	
		0,87
61,4	100	

Daß hieran keine systematischen Fehler in der Temperaturmessung schuld sein können, lehrt der Vergleich mit der von Burrell und Robertson aufgenommenen Dampfdruckkurve von SO_2. Für diese ergibt sich im Mittel ein $a = 0{,}74 \pm 5{,}4\,\%$, das mit dem aus den Messungen von Stock und Henning errechneten genau übereinstimmt, wenn auch im einzelnen die Werte mehr streuen.

Unter Verwendung noch weiterer, in die vorstehende Übersicht nicht aufgenommener Messungen bei noch tieferen Tem-

peraturen benutzen Burrell und Robertson zur Berechnung der Verdampfungswärme einen „Mittelwert" von $a = 0{,}947$ [das ist das Reziproke der von ihnen angegebenen Zahl 1056,25[1]) nach erfolgter Division durch 10^3]. Der so für die Verdampfungswärme erhaltene Wert $\lambda = 4{,}83$ kcal. kann aber unmöglich stimmen, wenn man ihn mit dem von den gleichen Forschern für das n-Butan gefundenen 5,60 kcal. vergleicht. Nach der Troutonschen Regel ist für die beiden Kohlenwasserstoffe, da ihre Siedepunkte um 12° auseinanderliegen, eine Differenz von 0,24 kcal. in den Verdampfungswärmen zu erwarten, und nicht von 0,77 kcal.[2]) Diese Differenz von 0,24 kcal. ist so klein, daß sie sich in den a-Werten bei einer Meßgenauigkeit von 3,5% gerade außerhalb der Fehlergrenzen ausprägen kann.[3]) Tatsächlich errechnet sich aus der Dampfdruckkurve des n-Butans von Ackermann (a im Mittel = 0,83) eine Verdampfungswärme von 5,50, die um 0,12 (statt 0,24) größer ist als die des Isobutans.

Auf Grund des einsinnigen Ganges der a-Werte mit der Temperatur, der sich aus den Messungen Burrells und Robertsons im Gegensatz zu allen andern Meßreihen ergibt, sowie auf Grund der Tatsache, daß die a-Werte, sowie die Dampfdrucke bei ihnen höher liegen als in allen übrigen Meßreihen, darf wohl geschlossen werden, daß Burrell und Robertson ihre Messungen an einem Isobutan vorgenommen haben, welches durch einen wesentlich leichter flüchtigen Stoff verunreinigt gewesen ist. Außerdem stimmen, wie schon auseinandergesetzt, ihre Temperaturangaben nicht ganz.

Es bleibt nun noch der Unterschied zwischen den Messungen Ackermanns und Raßmanns aufzuklären. Zunächst ist der Gedanke, daß das Stocksche Thermometer Ackermanns die

---

[1]) A. a. O., S. 2485.

[2]) Rechnet man mit einem „Mittelwert" von a aus den zwischen $-13°$ und $-61°$ gemachten Messungen, so ergibt sich eine noch größere Differenz.

[3]) Zu einer Ermittlung des Mengenverhältnisses Isobutan : Butan in einem Gemisch sind daher, solange die Meßgenauigkeit nicht erheblich vergrößert wird, die a-Werte nicht brauchbar. Für das von Ackermann künstlich hergestellte Gemisch von 90% Isobutan und 10% Butan ergibt sich der gleiche Wert für a wie beim reinen Butan.

Temperatur um einen konstanten Betrag nicht richtig angezeigt habe, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da leider seine Prüfung durch Bestimmung des Schmelzpunktes von reinem Quecksilber verabsäumt wurde. Aber eine gewisse Kontrolle ist doch möglich, denn der Dampfdruck des n-Butans bei 0,0° ist ohne Zuhilfenahme des Thermometers in schmelzendem Eis bestimmt worden, und der gefundene Wert paßt sehr gut zu den übrigen ($a = 0{,}79$ [statt 0,83 im Mittel] aus den bei 0,0° und $-3{,}0°$ gemessenen Dampfdrucken errechnet). Somit erscheint eine nennenswert unrichtige Temperaturmessung so gut wie ausgeschlossen.

Weiterhin kann man nach wie vor Zweifel in die Reinheit der verwendeten Gase setzen. Es ist zweifellos, daß das mit verkupfertem Zink hergestellte Roh-Isobutan den Dampfdruck erhöhende Verunreinigungen besitzt; auf Grund der Übereinstimmung der Meßreihen B und E könnte man annehmen, daß diese beim Absieden völlig herausgehen. Diese Annahme ist natürlich nur dann richtig, wenn sie mit dem Isobutan kein azeotropes Gemisch zu bilden vermögen. Diese Möglichkeit kann auf Grund der vorliegenden Arbeit nicht als ausgeschlossen gelten, und die durch die Meßreihen B und E gegebene Dampfdruckkurve, sowie der zu $-12{,}2°$ C gefundene Siedepunkt unter 760 mm könnte einem azeotropen Gemisch zukommen.

Andererseits ist nicht zu leugnen, daß die beiden von Ackermann gewählten Methoden zur Darstellung des Isobutans ebenfalls nicht die Gewinnung eines vollkommen reinen Isobutans verbürgen, sondern die Möglichkeit der Verunreinigung mit n-Butan zulassen. Bei der katalytischen Dehydratation des Isobutylalkohols tritt sehr wahrscheinlich zum Teil eine Isomerisierung ein, und es ist fraglich, ob bei den wiederholten Destillationen des Isobutylens n-Buten-1 und n-Buten-2, zumal das erstere, völlig entfernt wurden. Auch das aus reinem Isobutylbromid und Silberacetat gebildete Isobutylen könnte durch teilweise Umlagerung gebildete n-Butene enthalten. Nun wäre es allerdings ein sehr merkwürdiger Zufall, wenn beide Male der Gehalt an Kohlenwasserstoff mit normaler Kette gleich groß ausgefallen wäre; ferner wäre es unerklärlich, wenn ein nennenswerter Gehalt an n-Butan sich nicht bei der Ver-

dampfungsprobe bemerklich gemacht hätte. Denn wenn die Messungen von Raßmann für Isobutan und die von Ackermann für n-Butan richtig sind, so müßte das Ackermannsche Isobutan nicht weniger als 14% n-Butan enthalten haben!

Mit Sicherheit läßt sich also der Grund für die Unterschiede zwischen den Messungen Ackermanns und Raßmanns nicht angeben. Jedenfalls geht aus dem vorliegenden experimentellen Material hervor, wie schwierig es unter Umständen sein kann, absolut zuverlässige Werte für die Dampfdrucke eines Stoffes zu bekommen.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Athen

Über Mercuribromjodide

Von **A. Ch. Vournazos**

(Eingegangen am 22. November 1932)

In einer früheren Arbeit über polymolekulare Bromverbindungen des Antimons[1]) habe ich schon darauf hingewiesen, daß Antimontribromid ein ganz besonderes Bestreben zur Bildung verschiedenartiger komplexer Verbindungen besitzt; so vermag es mit vielen unorganischen Salzen wichtige homogene und heterogene Systeme zu bilden, von denen ich in der zitierten Zeitschrift einige typische Beispiele ausführlich beschrieben habe. Bei dieser Gelegenheit habe ich noch die Meinung geäußert, daß wir vielleicht durch weitere Untersuchung des chemischen Verhaltens dieses Bromides zu analogen Metallverbindungen gelangen könnten, und daß es somit möglich wäre, die bereits gewonnenen Ergebnisse zu verallgemeinern.

Die inzwischen von mir ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß jene Ansicht zutreffend war. Ausgedehnte Experimente, die ich mit verschiedenen binären Metallverbindungen unternahm, überzeugten mich davon, daß in erster Linie die Bromide die Fähigkeit zur Bildung von sogenannten heteroplexen Verbindungen besitzen; die anderen Halogenide sind im allgemeinen viel weniger geeignet für solche Synthesen.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen tritt die Bildung von Bromiden höherer Ordnung leicht ein; man erhält dann verschiedenartige polymolekulare Produkte, und zwar auch mit Salzen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind oder sonst als wenig geeignet für Anlagerungsreaktionen gelten.

---

[1]) A. C. Vournazos, Die polymolekularen Bromantimonverbindungen, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **192**, 369 (1930).

Mit verschiedenen Bromidkomplexen des Antimons und Wismuts habe ich mich schon beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit berichte ich über die Resultate von Untersuchungen, die ich mit Quecksilber als einem Metall der zweiten Gruppe erhalten habe; sein Bromid und auch sein Chlorid wurden eingehend untersucht und als sehr geneigt zur heteroplexen Vereinigung erkannt. Polymolekulare Verbindungen des Quecksilberbromids mit Jodiden sind bisher nicht bekannt; derartige Verbindungen, namentlich mit einem Molekülüberschuß von Quecksilbersalzen dürfte vom theoretischen Standpunkte aus als anormal anzusehen sein; jedoch findet sie regelmäßig statt und die dabei sich ergebenden Produkte sind unter gewöhnlichen Umständen durchaus beständig.

Im vorliegenden Falle löst das Quecksilberbromid mehrere der in Aceton unlöslichen Metalljodide, mit denen es also neue, in diesem Lösungsmittel leicht lösliche Verbindungen bildet; diese Eigenschaft des Quecksilberbromids kann daher auch zur Bestimmung der Jodidmoleküle dienen, die an einer heteroplexen Verbindung teilnehmen. Wie diese Produkte am meisten durch Wasser hydrolytisch gespaltet werden, so können sie nur mittels anderer Flüssigkeiten erhalten werden; ich habe am zweckmäßigsten wasserfreies, zuweilen auch wasserhaltiges Aceton und ferner reines Benzol angewandt. Quecksilberbromid löst sich im kalten Benzol nur spurenweise auf; aber in Gegenwart von bei 0° gesättigter wäßriger Brom- oder Jodwasserstoffsäure gibt es klare Lösungen von komplexen Säuren.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: in einem Achatmörser wird eine kleine Menge trocknes Quecksilberbromid gegeben und sofort mit wasserfreiem Benzol eben überdeckt; die Mischung wird kräftig gerieben, während man aus einem Tropffläschchen konz. Jodwasserstoffsäure tropfenweise zufließen läßt. Die klare Flüssigkeit wird in einer Krystallisierschale abfiltriert und im Exsiccator bei 10 mm Druck über Schwefelsäure eingedunstet. Der weiße krystallinische Rückstand entspricht der Formel $2\,HgBr_2.HJ$, d. h. der Säure, von der alle die neuen Bromjodkomplexe des Quecksilbers abstammen.

Alle diese Salze sind deutlich krystallisiert, sie sind löslich in reinem oder verdünntem Aceton sowie in siedendem

Benzol und sind besonders durch das komplexe Anion Hg_2Br_4J gekennzeichnet; dieses wird bei der Elektrolyse z. B. einer verdünnten Lösung von Kaliummercuribromjodid abgeschieden, zerfällt aber sofort zu $HgBr_2$ und J.

Aus einer stärkeren Lösung (10%) desselben Kaliumkomplexes erhält man durch Zusatz von Salzsäure (s. G. 1,19) die freie komplexe Säure nach der Gleichung:

$$KHg_2Br_4J + HCl = KCl + HHg_2Br_4J.$$

Die Säurelösung ist leicht von dem in Aceton unlöslichen Kaliumchlorid abzutrennen und gibt bei spontaner Verdampfung eine weiße, aus der freien Säure bestehende Krystallmasse, die sich in Aceton und Benzol löst, durch Wasser aber in die Komponenten zerfällt. Die meisten Salze dieser Säure sind jedoch gegen Wasser beständig und einige von ihnen werden aus ihren Acetonlösungen durch viel Wasser in Form von weißen mikrokrystallinischen Niederschlägen gefällt. Was die molekulare Struktur dieser Verbindungen anlangt, so können wir annehmen, daß die Bindung zwischen einem oder mehreren Jodatomen und dem Quecksilberbromid durch Nebenvalenzen stattfindet; so kann man z. B. für das Kaliumkomplexsalz folgendes Schema annehmen:

$$KJ\begin{matrix}\diagup HgBr_2 \\ \diagdown HgBr_2\end{matrix}.$$

Diese Formel erklärt auch die Art der bei einigen von diesen Komplexen bemerkten hydrolytischen Spaltung. In manchen Fällen wie bei dem des Kaliummercuribromjodids können die Quecksilberatome direkt durch andere Metallatome substituiert werden ohne die geringste Zersetzung des Komplexes. Wenn man in eine 4prozent. Acetonlösung jenen Salzes einen blanken Kupferstreifen einführt, so beginnt die Substitution sofort und nach Verlauf von 3—4 Stunden ist das Metallblech mit einem grüngelben Überzug bedeckt, unter dem sich eine schwarze Quecksilberschicht befindet.

Der gleiche Niederschlag von Kaliumcupribromojodid bildet sich durch Einwirkung von in Aceton gelöstem Cupribromid auf fein gepulvertes Kaliumjodid oder auch durch Einführen eines trocknen Pulvers von Cuprichlorid in eine äquimolekulare Acetonlösung des Kaliummercuribromjodids und Erhitzen

des Gemisches auf dem Wasserbade. Dabei wird ein dem auf dem Kupferstreifen abgeschiedenen ähnlicher Niederschlag gebildet:

$$KHg_2Br_4J + 2CuCl_2 = KCu_2Br_4J + 2HgCl_2;$$

dieses Kaliumcupribromojodid wird durch Wasser völlig zersetzt. Durch entsprechende Reaktionen kann in den Mercuribromjodiden das Quecksilber auch durch andere Schwermetalle substituiert werden.

Die quantitative Bestimmung von Brom und Jod bei diesen Komplexen geschieht immer nach vorhergehender Abscheidung der Schwermetalle mit Hilfe der indirekten Analyse; man bestimmt zunächst die Summe der zwei Halogene in Form ihrer Silbersalze und verwandelt dann das Bromsilber in Chlorsilber durch Erhitzen des Gemenges in einem trockenen Chlorstrom. Das Quecksilber wird in Form von Sulfid gefällt und von den anderen Schwermetallen nach den üblichen analytischen Methoden getrennt.

Das für die Versuche verwendete Quecksilberbromid muß vollkommen rein sein. Ich benutze ein durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches chemisch reines Quecksilber und Aufkochen gebildetes Salz; dieses wird durch abermaliges Umkrystallisieren gereinigt und sorgfältig getrocknet.

Versuchsteil

Kaliummercuribromjodid, KHg_2Br_4J

Man übergießt 0,166 g feinst gepulvertes Kaliumjodid in einem kleinen Rundkolben mit 10 ccm reinem Aceton. Kaliumjodid ist in Aceton so gut wie unlöslich; man fügt 0,7208 g Quecksilberbromid hinzu und schüttelt, bis unter vollständiger Auflösung des Jodids eine klare Flüssigkeit gebildet ist. Die Reaktion kann durch Erwärmen auf dem Dampfbad unter Rückfluß beschleunigt werden. Die klar filtrierte Flüssigkeit wird in einer Schale über Schwefelsäure langsam abdunsten gelassen. Es hinterbleibt ein gelblicher krystallinischer Rückstand, der sich unter dem Mikroskop als dichtes Bündel von prismatischen Nadeln erweist.

Die Acetonlösung dieses Salzes verändert sich durch kleinen Wasserzusatz nicht; mehr Wasser fällt aus dieser Lösung einen

schwach gelben krystallinischen Niederschlag des in Wasser unlöslichen Komplexes. Das von Wasser befreite Pulver löst sich in Aceton wieder leicht auf; durch Verdampfen dieser Lösung bekommt man wieder gelbliche prismatische Nadeln.

KHg_2Br_4J	Ber. K 4,40	Hg 45,23	Br 36,04	J 14,31
	Gef. „ 4,32	„ 44,92	„ 36,01	„ 13,87

Zinkmercuribromjodid, $ZnHg_4Br_8J_2$

Das zur Bereitung des Salzes dienende Zinkjodid wurde auf trocknem Wege hergestellt und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. 0,1596 g ZnJ_2 wurden in 10 ccm wasserfreies Aceton eingetragen, worin es sich sogleich auflöst; zu der klaren Flüssigkeit setzt man sodann 0,7208 g Quecksilberbromid zu und kocht einige Minuten auf dem Wasserbad. Die farblose Lösung wird filtriert und im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet; man erhält einen krystallinischen Rückstand, der bei 320facher Vergrößerung in der Gestalt von farblosen zusammengeflochtenen Krystallnadeln erscheint. Das Salz ist in der Luft sehr zerfließlich und wird von Feuchtigkeit völlig zersetzt.

Die Analyse des trocknen Präparates ergab folgende Resultate:

$Zn(Hg_2Br_4J)_2$	Ber. Zn 3,71	Hg 45,56	Br 36,30	J 14,41
	Gef. „ 3,38	„ 45,04	„ 36,41	„ 14,12

Bleimercuribromjodid, $PbHg_4Br_8J_2$

Man löst 0,3604 g Quecksilberbromid in 10 ccm eines Gemisches von 75 Vol. Aceton und 25 Vol. Wasser und bringt 0,1152 g fein gepulvertes trocknes Bleijodid hinein. Der das Gemisch enthaltende Glaskolben wird verkorkt und heftig geschüttelt, dann auf dem Wasserbade unter Rückfluß so lange gekocht bis das gelbe Pulver vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit klar geworden ist; man läßt erkalten und verdampft nach Filtration über Schwefelsäure bei 18—20° C.

So erhält man hellgelbe glänzende monokline Prismen, die von kaltem Wasser nicht verändert wurden, beim Kochen aber sich langsam zu zersetzen beginnen.

In reinem Aceton ist dieses Salz sehr wenig löslich und fällt aus seinen aceton-wäßrigen Lösungen durch überschüssiges

wasserfreies Aceton in Form eines gelbweißen amorphen Pulvers. Analyse des krystallisierten Präparates:

$Pb(Hg_2Br_4J)_2$	Ber. Pb	10,89	Hg	42,17	Br	33,59	J 13,34
	Gef. „	10,82	„	42,07	„	33,20	„ 12,90

Quecksilbermercuribromjodid, $HgHg_2Br_4J_2$

0,2272 g völlig trocknes Quecksilberjodid werden mit 10 ccm reinem Aceton übergossen; in diese Mischung führt man 0,3604 g Quecksilberbromid ein und schüttelt das Ganze kräftig bis zur vollständigen Lösung des Jodides; nötigenfalls wird die Reaktion durch Erwärmen im Dampfbad unterstützt. Die Lösung wird filtriert, mit 2 ccm wasserfreiem Benzol versetzt und zur langsamen Verdampfung über Schwefelsäure gestellt.

Man erhält schöne hellgelbe Prismen des monoklinen Systems, die sich in Wasser leicht lösen unter völliger Zersetzung des Komplexes. Der von Oppenheim beschriebene Körper[1]) HgJBr scheint aus Mischkrystallen zu bestehen.

$Hg(HgBr_2J)_2$	Ber. Hg	51,20	Br	27,19	J	21,60	
	Gef. „	50,89	„	26,68	„	21,11	

Arsenmercuribromjodid, $AsHg_6Br_{12}J_3$

Das Arsentrijodid wurde nach dem Nicklésschen Verfahren[2]) aus Arsenpulver und in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod hergestellt.

Wenn man in eine Lösung von 0,152 g Arsentrijodid in 10 ccm Aceton eine Lösung von 0,721 g Quecksilberbromid in ebenfalls 10 ccm Aceton eingießt, so entfärbt sich die braune Jodidlösung sofort, und aus der farblosen Flüssigkeit fällt allmählich ein weißer schwerer Niederschlag des gebildeten Komplexes. Dasselbe Salz erhielt ich in grob krystallinischer Form folgenderweise: Die gleichen Gewichtsmengen der Komponenten werden mit 30 ccm reinem Benzol in einen Rundkolben gegeben und unter Rückfluß so lange gekocht, bis sich eine gänzlich klare Lösung gebildet hat; aus dieser scheiden sich nach dem Erkalten schöne blaßgelbe Prismen des in kaltem Benzol wenig löslichen Salzes aus, die sich in wäßrigem Aceton (mit 25 % Wasser) auflösen, durch mehr Wasser aber unter Bil-

[1]) Oppenheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 571.
[2]) Nicklés, Compt. rend. 48, 837.

dung von As_2O_3 zersetzen. Analyse des aus Benzol umkrystallisierten Produktes:

$As(Hg_2Br_4J)_3$	Ber. As 2,86	Hg 45,97	Br 36,62	J 14,54
	Gef. „ 2,62	„ 45,11	„ 36,60	„ 14,08

Antimonmercuribromjodid, $SbHg_6Br_{12}J_3$

entsteht, wenn man 0,1674 g auf nassem Wege gewonnenes Antimontrijodid mit 0,7208 g Quecksilberbromid und 20—30 ccm wasserfreiem Benzol unter Rückfluß kocht. Das rubinrote Antimonsalz verschwindet bei wiederholtem Umrühren des Gemisches langsam; es bilden sich so weiße Kryställchen des betreffenden Komplexes. Mit überschüssigem Benzol und längerem Sieden kann man eine klare Lösung des Produktes erhalten, aus der beim Erkalten glänzende prismatische Krystalle anschießen; man trennt sie von der Mutterlauge, wäscht 2—3mal mit warmem Benzol und dunstet im Exsiccator ein. Das trockne Präparat erscheint unter dem Mikroskop in Form von weißlichen schwach gelbstichigen monoklinen Prismen, die sich im wasserfreien Aceton leicht lösen.

$Sb(Hg_2Br_4J)_3$	Ber. Sb 4,56	Hg 45,16	Br 35,98	J 14,29
	Gef. „ 4,04	„ 44,88	„ 35,20	„ 13,82

Wismutmercuribromjodid, $BiHg_6Br_{12}J_3$

ist eine der vorigen isomorphe Verbindung.

Das Wismuttrijodid darf keine Spur freies Jod enthalten und wird in Form eines feinen völlig trocknen Pulvers verwendet; man übergießt 0,196 g davon in einem Glaskolben mit 20 ccm reinem Benzol, schüttelt und setzt 0,7208 g Quecksilberbromid hinzu. Das Gemisch wird auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Wismutjodids gekocht; man läßt erkalten, dekantiert das Benzol, versetzt die zurückbleibende Krystallmasse mit 30 ccm reinem Benzol und kocht wieder, bis die Flüssigkeit ganz klar wird. Die warme farblose Lösung wird durch einen auf 80° erhitzten Trichter filtriert, das Filtrat in einem Rundkolben zur Lösung der entstandenen Trübung auf dem Wasserbad nochmals einige Minuten gekocht. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen, an der Innenfläche des Gefäßes haftenden Krystalle werden losgeschüttelt und in einer Schale über H_2SO_4 getrocknet. Man

erhält so gelbe monokline Pyramiden, die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

$Bi(Hg_2Br_4J)_3$	Ber. Bi 7,59	Hg 43,73	Br 34,84	J 13,83
	Gef. „ 6,87	„ 43,13	„ 34,22	„ 13,71

Stannomercuribromjodid, $SnHg_4Br_8J_2$

Zinndijodid wird frisch bereitet, fein pulverisiert und im Vakuum über H_2SO_4 aufbewahrt; 0,1864 g des Jodids und 0,7208 g Quecksilberbromid werden in einem Kolben mit 30 ccm reinem Benzol versetzt und auf dem Wasserbad bis zur klaren farblosen Lösung gekocht. Nach dem Erkalten gießt man das überstehende Benzol ab und krystallisiert das Präparat noch einmal aus Benzol um. So gewinnt man farblose stark lichtbrechende monokline Prismen, die sich mit Wasser und Alkohol sofort zersetzen.

$Sn(Hg_2Br_4J)_2$	Ber. Sn 6,54	Hg 44,23	Br 35,23	J 13,99
	Gef. „ 5,72	„ 44,02	„ 34,68	„ 13,03

Stannimercuribromjodid, $SnHg_8Br_{16}J_4$

Zinntetrajodid wurde nach Schneider[1]) durch allmähliches Zufügen von 4 Teilen Jod unter guter Abkühlung zu 1 Teil unter Schwefelkohlenstoff befindlicher Zinnfeile erhalten. 0,1566 g Jodid und 0,7208 g Quecksilberbromid werden in 20 ccm wasserfreies Aceton eingeführt; die anfangs braune Flüssigkeit entfärbt sich beim Umrühren sogleich und erscheint nach der vollständigen Auflösung der Komponenten ganz farblos. Die Acetonlösung des Zinnkomplexes ist aber wenig haltbar; sie bräunt sich im Tageslicht oder beim Konzentrieren durch freiwerdendes Jod.

Einwandfrei wird die Verbindung nur bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel erhalten, genau wie bei der Bereitung des Stannosalzes. Das krystallinische Präparat besteht aus einzeln oder paarweise geordneten farblosen monoklinen Prismen, die in Aceton und Amylalkohol löslich sind, sich aber durch Wasser langsam zersetzen unter Abscheidung von weißem Stannihydrat. Das aus Benzol zweimal umkrystallisierte Salz ergab folgende analytische Resultate:

$Sn(Hg_2Br_4J)_4$	Ber. Sn 3,38	Hg 45,72	Br 36,43	J 14,46
	Gef. „ 3,03	„ 45,12	„ 35,95	„ 13,87

[1]) Schneider, Pogg. Ann. 127, 624 (1866).